

Universidad Autónoma de Madrid

Facultad de Ciencias

Sección de Ingeniería Química



PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBÓN  
ACTIVO A PARTIR DE LIGNINA PARA SU  
APLICACIÓN EN PROCESOS DE  
DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS

Maria Cristina Martínez Fierro

Madrid, 2012



Universidad Autónoma de Madrid

Facultad de Ciencias

Sección de Ingeniería Química



PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBÓN  
ACTIVO A PARTIR DE LIGNINA PARA SU  
APLICACIÓN EN PROCESOS DE  
DESCONTAMINACIÓN DE AGUAS

MEMORIA

Que para optar al grado de

**Doctor en Ciencias Químicas**

presenta

Maria Cristina Martínez Fierro

Madrid, 2012



D. Juan Antonio Zazo Martínez, Profesor Titular de Universidad, y D. Jorge Bedia García Matamoras, contratado Juan de la Cierva, ambos profesores de la Sección Departamental de Ingeniería Química, perteneciente al Departamento de Química-Física Aplicada de la Universidad Autónoma de Madrid,

HACEN CONSTAR: que el presente trabajo, titulado: “Preparación y caracterización de carbón activo a partir de lignina para su aplicación en procesos de descontaminación de aguas”, presentado por Dña. Maria Cristina Martínez Fierro, ha sido realizado bajo su dirección, en los laboratorios de la Sección de Ingeniería Química, en la Universidad Autónoma de Madrid y que, a su juicio, reúne los requisitos de originalidad y rigor científico necesarios para ser presentado como Tesis Doctoral.

Y para que conste a efectos oportunos, firmamos el presente informe en Madrid, a 11 de junio de dos mil doce.

Juan Antonio Zazo Martínez

Jorge Bedia García Matamoras



*Amifamilia*





*Quiero agradecer a todas aquellas  
personas que han estado a mi lado y  
me han ayudado durante el tiempo  
que ha durado este proyecto.*



## ÍNDICE



<b>OBJETIVO DEL TRABAJO.....</b>	<b>- 1 -</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>- 5 -</b>
1.1. PROCESOS DE OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVO.....	- 21 -
1.1.1. Activación física.....	- 22 -
1.1.2. Activación química.....	- 25 -
1.1.3. Métodos a base de moldes inorgánicos (template methods).....	- 30 -
1.2. APLICACIONES DEL CARBÓN ACTIVO.....	- 37 -
1.2.1. Aplicaciones del carbón activo como adsorbente.....	- 38 -
1.2.2. Aplicaciones del carbón activo como catalizador.....	- 41 -
1.2.3. Aplicaciones del carbón activo como soporte catalítico.....	- 45 -
<b>2. MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>- 73 -</b>
2.1. PROCEDIMIENTOS DE OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVO A PARTIR DE LIGNINA.....	- 75 -
2.1.1. Activación física.....	- 76 -
2.1.2. Activación química.....	- 78 -
2.1.3. Activación mediante el empleo de moldes.....	- 80 -
2.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA.....	- 81 -
2.2.1. Composición química.....	- 82 -
2.2.2. Análisis estructural.....	- 85 -
2.2.3. Análisis morfológico y textural.....	- 87 -
2.2.4. Análisis químico superficial.....	- 97 -
2.3. OXIDACIÓN CATALÍTICA DE FENOL EMPLEANDO CATALIZADORES Fe/C.....	- 98 -
2.3.1. Seguimiento de las reacciones de oxidación con catalizadores Fe/C.....	- 102 -
2.4. REACTIVOS UTILIZADOS.....	- 105 -
<b>3. OBTENCIÓN DE CARBONES ACTIVOS MEDIANTE ACTIVACIÓN FÍSICA.....</b>	<b>- 107 -</b>
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES.....	- 111 -
3.2. ETAPAS SEGUIDAS EN LA OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVO.....	- 116 -
3.2.1. Obtención de carbón activo a partir de lignina a la sosa.....	- 117 -
3.2.2. Obtención de carbón activo a partir de lignina kraft.....	- 123 -
3.3. PREPARACIÓN DE CA MEDIANTE MEZCLADO DE LIGNINAS.....	- 135 -
3.4. ENSAYOS DE ADSORCIÓN DE FENOL SOBRE LOS CA SELECCIONADOS.....	- 138 -

<b>4. SINTESIS DE CATALIZADORES DE HIERRO SOPORTADO SOBRE CARBÓN ACTIVO MEDIANTE ACTIVACIÓN QUÍMICA DE LIGNINA KRAFT CON <math>\text{FeCl}_3</math></b>	<b>- 143 -</b>
4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES $\text{FeC}$ PREPARADOS	- 154 -
4.3. ENSAYOS DE ESTABILIDAD DE LOS CATALIZADORES	- 159 -
4.4.1. <i>Influencia de la temperatura de activación sobre la actividad catalítica</i>	- 162 -
4.4.2. <i>Influencia del tiempo de activación sobre la actividad catalítica</i>	- 168 -
4.4.3. <i>Influencia de la temperatura de la reacción Fenton sobre la actividad catalítica</i>	- 173 -
4.4.4. <i>Influencia de la relación del precursor <math>\text{FeCl}_3/\text{LK}</math> sobre la actividad catalítica</i>	- 180 -
4.4.5. <i>Influencia de la activación con el agente gasificante <math>\text{CO}_2</math></i>	- 185 -
4.5. REGENERACIÓN DE LOS CATALIZADORES	- 188 -
4.6. EXPERIMENTACIÓN EN CONTINUO	- 192 -
<b>5. OBTENCIÓN DE MATERIALES MESOPOROSOS ORDENADOS A PARTIR DE LIGNINA KRAFT MEDIANTE EMPLEO DE MOLDES</b>	<b>- 197 -</b>
5.1. MÉTODOS BLANDOS (SOFT TEMPLATE METHODS)	- 203 -
5.2. MÉTODOS DUROS (HARD TEMPLATE METHODS)	- 208 -
<b>6. RESUMEN Y CONCLUSIONES</b>	<b>- 217 -</b>
<b>7. NOMENCLATURA</b>	<b>- 229 -</b>
<b>8. REFERENCIAS</b>	<b>- 235 -</b>

## **OBJETIVO DEL TRABAJO**





## **OBJETIVO DEL TRABAJO**

El presente trabajo persigue obtener carbones activos con un elevado desarrollo de mesoporosidad que facilite su empleo en tratamiento de depuración de aguas residuales. Como precursor del carbón activo se utilizarán residuos lignocelulosicos generados durante la fabricación de pasta y papel (mediante el método a la sosa y el método kraft). La activación se llevará a cabo mediante procesos físicos y químicos.

La activación física de los carbones se realizará utilizando CO<sub>2</sub> como agente gasificante inductor de porosidad. Los precursores empleados serán lignina kraft y lignina a la sosa. En el caso de los carbones preparados con lignina a la sosa, se estudiará la influencia de la etapa de carbonización en el proceso, así como el efecto del tiempo (entre 2 y 20 horas) y la temperatura de activación (800 °C). Con respecto a los carbones preparados a partir de lignina kraft, además se estudiará la influencia del contenido en cenizas del precursor sobre la estructura porosa resultante.

La activación química se realizará utilizando lignina kraft libre de cenizas como precursor y FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O como agente inductor de la porosidad. Para encontrar las condiciones óptimas de activación se estudiará el tiempo (entre 2 y 6 horas) y temperatura de activación (entre 500 y 850 °C), así como la relación FeCl<sub>3</sub>/lignina (entre 1 y 3). La concentración residual de hierro que permanezca dentro de este sólido podría permitir su utilización como catalizador en procesos de oxidación avanzada para la oxidación de compuestos orgánicos recalcitrantes en efluentes acuosos. Por ello se estudiará tanto la influencia de las

condiciones de operación (pH y temperatura) sobre la estabilidad del catalizador, como la actividad catalítica de este sólido en la oxidación de disoluciones acuosas de fenol con  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Por último se prepararán carbones activos altamente mesoporosos mediante el empleo de moldes, utilizando lignina kraft libre de cenizas como material precursor. Se estudiarán dos vías de preparación de carbón activo. En la primera vía, denominada métodos de molde blando (soft template method) se utilizarán como molde moléculas orgánicas agrupadas en micelas, que se mezclan con la lignina de partida. En la segunda vía, denominada métodos de molde duro (hard template method), se emplearán esferas de sílice coloidal como molde, que también se mezclarán con la lignina de partida. Estas partículas, al no ser termolábiles, se eliminan una vez formado el carbón activo mediante una etapa adicional. En ambos casos el diámetro de los moldes es del orden de mesoporos. Los moldes empleados actúan como réplica inversa de los mesoporos que se generan en los carbones durante su proceso de activación.

## **1. INTRODUCCIÓN**



## **1. INTRODUCCIÓN**

El carbón activo (CA) es un material sólido preparado artificialmente, que se caracteriza por una estructura porosa bien desarrollada, lo que le confiere una elevada superficie específica y capacidad de adsorción. Presenta una gran versatilidad debido a la posibilidad de modificar y controlar el tamaño y distribución de sus poros en la estructura carbonosa, así como la naturaleza química de su superficie durante su proceso de preparación.

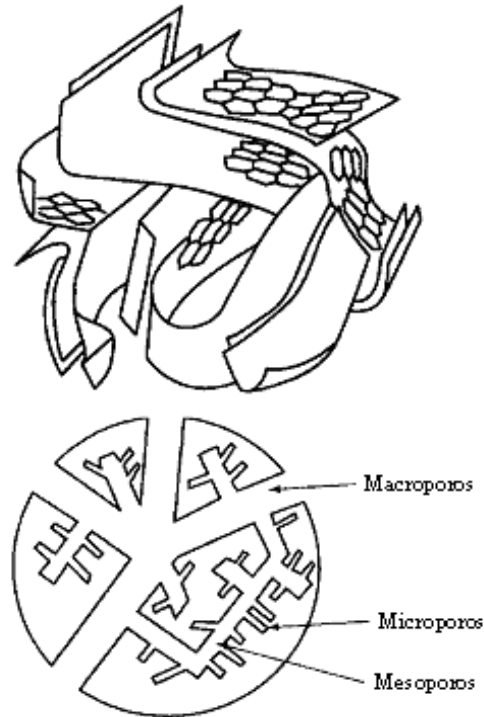
En cuanto a su composición química está formado mayoritariamente por átomos de carbono, en torno a un 87-97 %. El resto de su composición incluye heteroátomos como hidrógeno, oxígeno, azufre y nitrógeno procedentes de la materia prima, o incorporados durante el proceso de preparación.

Su estructura está constituida por microcristales de grafito, formados por una serie de anillos aromáticos entrelazados según la estructura del grafito, y formando entre 5 y 15 láminas de planos grafiticos con una separación de 3 - 4 Å entre las mismas (Marijuan de Santiago L., 1988). Las láminas aromáticas de carbono aparecen unidas entre sí de forma irregular y aleatoria, de tal forma que no aparecen perfectamente paralelas, o incluso se solapan unas con otras (Bansal R. C. y col., 1988). Los espacios intersticiales entre las láminas aromáticas dan lugar a la formación de poros (Stoeckli F. y col., 1990), defectos estructurales, electrones desapareados y vacantes en el sistema en el borde de los planos basales. En presencia de heteroátomos en el medio de reacción

(azufre, nitrógeno, hidrógeno y oxígeno molecular), se pueden formar grupos superficiales en dichos centros activos.

Tanto la ordenación aleatoria de las capas como su entrecruzamiento impiden el reordenamiento de la estructura para obtener grafito, aún cuando se caliente este material hasta 3000 °C. Ésta es la característica del carbón activo que más contribuye a su propiedad más importante, la estructura porosa interna altamente desarrollada y accesible para los procesos de adsorción (Rodríguez Reinoso F., 2009).

Según la nomenclatura IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemists) los poros se clasifican según su tamaño, tomando como referencia la boca de poro, en microporos ( $\Phi < 2$  nm), mesoporos ( $2 < \Phi < 50$  nm) y macroporos ( $\Phi > 50$  nm) (Sing K.S.W. y col., 1985). En la Figura 1.1 se representa esquemáticamente la estructura porosa que presentan comúnmente los carbones activos.



**Figura 1.1:** Estructura porosa del carbón activo (Stoeckli F. y col., 1990)

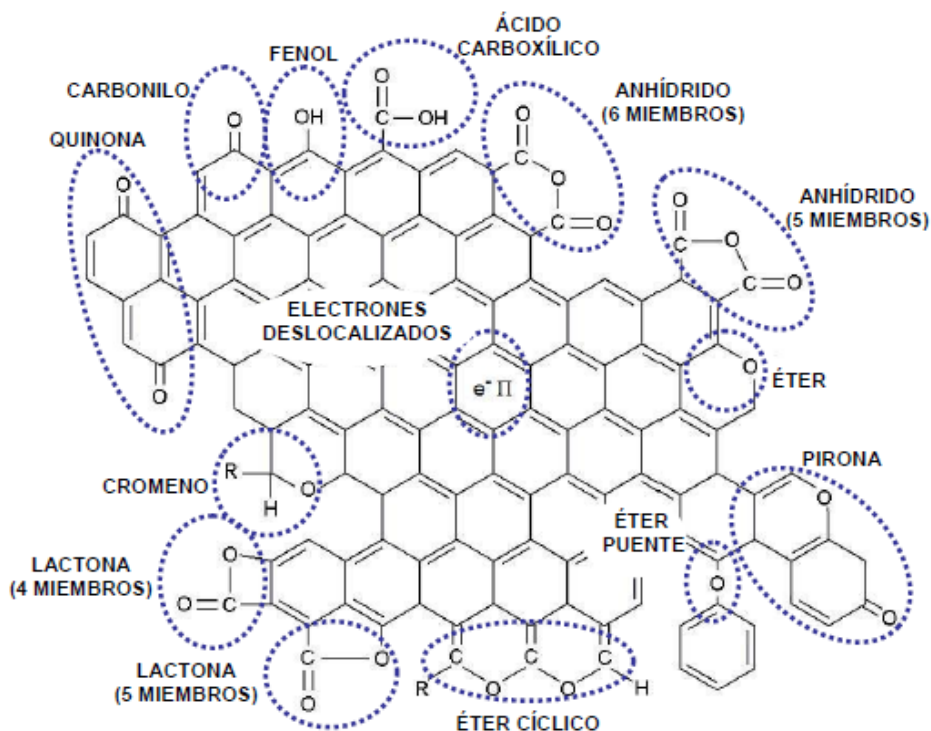
En los materiales porosos de elevada área superficial resulta útil distinguir entre superficie externa e interna. La superficie externa se considera habitualmente como el envoltorio geométrico de partículas discretas o aglomerados. Sin embargo no es fácil determinar esto debido a que a escala atómica las superficies sólidas no son completamente lisas, por lo que se ha convenido que la superficie externa incluya todas las prominencias y grietas que presenten mayor anchura que profundidad. En el caso del CA, los mesoporos y los macroporos constituyen la superficie externa del material (responsable de menos del 10 % de la superficie específica), y juegan un papel importante en los procesos de adsorción, ya que actúan como caminos de transporte hacia la porosidad más estrecha. Por su parte, la superficie interna abarca todos los poros,

cavidades y grietas en las paredes que sean más profundas que anchas y que sean accesibles a la adsorción. Los microporos constituyen la parte principal de la superficie interna de un CA (responsables del 90 % restante de la superficie específica), y contribuyen de forma fundamental a su capacidad de adsorción. Se llenan a presiones relativas muy bajas, debido a la proximidad de sus paredes. En la práctica, esta demarcación depende de los métodos de evaluación y de la naturaleza de la distribución del tamaño de los poros (Sing K. S. W. y col., 1985).

El tipo de grupos funcionales superficiales que contengan estos materiales marcará tanto sus propiedades ácido-base como sus propiedades hidrofóbicas. Los grupos oxigenados son los más relevantes y abundantes en la superficie del carbón (Rodríguez Reinoso F., 1998). Estos grupos se forman como consecuencia de la reacción química entre los centros activos del carbón con oxígeno procedente del material precursor o de cualquier otro agente oxidante presente en el medio de reacción. La cantidad y naturaleza de estos grupos varía en función del grado de oxidación (Radovic L. R. y col., 1997).

En la Figura 1.2 se muestran los distintos grupos superficiales oxigenados que puede presentar un carbón activo.





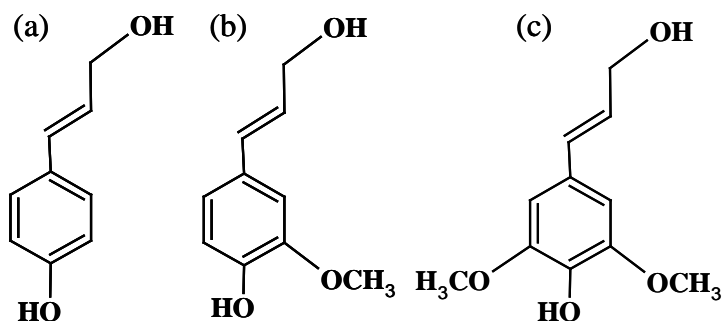
**Figura 1.2:** Grupos oxigenados en la superficie de un carbón activo (Rey A., 2010)

Los grupos superficiales tipo ácidos carboxílicos, lactonas, anhídridos o fenoles confieren carácter ácido a los carbones activos (León y León C. A. y col., 1994). Por su parte, la presencia de grupos superficiales tipo quinonas, pironas y cromenos, le confieren un carácter básico. Las zonas del CA que presentan centros ricos en electrones, como es el caso de los defectos estructurales, también confieren basicidad a estos materiales. Hay que tener en cuenta también que en los planos basales del CA aparecen electrones  $\pi$  deslocalizados (Suárez D. y col., 1999). Por lo general, la superficie del carbón activo es de carácter hidrófobo. Sin embargo, la presencia de grupos superficiales oxigenados, como ácidos carboxílicos o fenólicos, confieren un carácter hidrofílico a la superficie

del CA, ya que se favorece la formación de enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua (Rodríguez Reinoso F., 1998), hecho interesante desde el punto de vista de la aplicación de este tipo de materiales en el tratamiento de aguas.

Para la preparación de carbón activo se puede emplear como precursor prácticamente cualquier material orgánico, debido al elevado contenido de carbono que presenta en su estructura. Los más empleados son residuos agrícolas o forestales, productos de naturaleza lignocelulósica, como la madera, cáscara de nuez, de coco, de almendra, hueso de aceituna, etc. También se emplea antracita, carbones grasos, coque de petróleo, turba, huesos, lodos, plásticos, breas, neumáticos, etc. La elección del precursor es función de su disponibilidad, precio y pureza, hay que tener en cuenta además el proceso de fabricación y la posible aplicación del producto final.

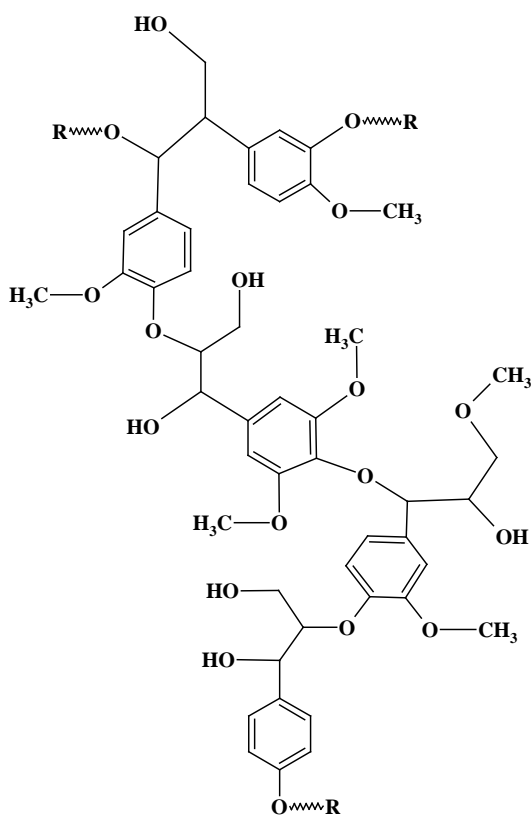
La utilización de residuos lignocelulosicos generados durante la fabricación de pasta y papel, es una de las vías de obtención de carbón activo más atractivas. La madera contiene fibras de celulosa y hemicelulosa entrelazadas entre sí a través de la lignina, Este polímero está formado por la combinación aleatorizada de tres monómeros derivados del fenilpropano (Suhas y col., 2007), los alcoholes p-cumarílico, coniferílico y sinapílico (Figura 1.3), formando una red amorfa compleja, cuyo peso molecular excede de 2000 uma (Babel K. y col., 2008), lo que hace que no sea posible describir una estructura definida (Pardos J. A., 2001).



**Figura 1.3:** Precursores de la lignina: (a) alcohol p-cumarílico, (b) alcohol coniferílico, y (c) alcohol sinapílico.

Durante dicha polimerización se extrae irreversiblemente el agua de los azúcares, creando compuestos aromáticos insolubles en medio ácido, y solubles en medio básico fuerte. Una de las causas de la heterogeneidad de la lignina es la diferencia entre los tipos de unión entre monómeros; los más frecuentes se producen entre el doble enlace de la cadena de tres carbonos y la función fenol.

Se han propuesto varias fórmulas para la molécula de lignina (Adler E., 1977). En la Figura 1.4 se muestra la estructura del polímero.



**Figura 1.4:** Molécula de lignina formada por la polimerización aleatoria de los alcoholes p-cumarílico, coniferílico y sinapílico.

Las características de la lignina dependen del proceso seguido para la fabricación de papel, pudiéndose distinguir entre dos tipos principales de lignina (kraft y a la sosa) cuya principal diferencia es el porcentaje de materia inorgánica y de azufre.

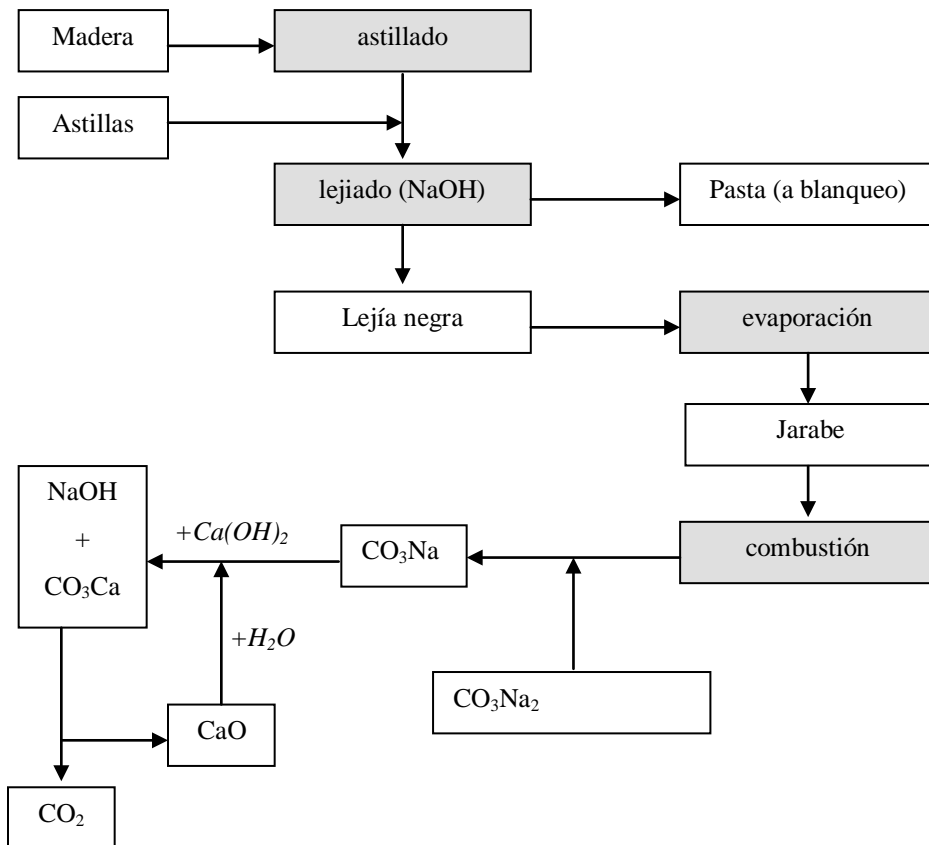
## **Proceso a la sosa**

El proceso a la sosa es el más antiguo y el más simple de todos y está indicado para la madera de frondosas. Produce fibras cortas y fácilmente blanqueables, pero abundantes en pentosanas. Comparado con el proceso kraft, las pastas obtenidas mediante este proceso tienen una menor resistencia mecánica debido a que se produce una deslignificación menos selectiva.

El proceso a la sosa consiste en la cocción de madera con una solución de NaOH (obtenida a partir de una disolución de sosa cáustica al 7 u 8 %) a temperaturas comprendidas entre 155-175 °C durante un periodo entre 2-5 horas. La deslignificación de la madera comienza a temperaturas superiores a 100 °C. En estas condiciones se producen reacciones de hidrólisis al interaccionar los polisacáridos con los iones OH<sup>-</sup>. Los enlaces interfibrilares se debilitan por la separación de los grupos acetilos ligados a la porción poliurónica de las hemicelulosas en la laminilla media, hecho que ocasiona un aumento en la capacidad de hidratación de la pared celular, un hinchamiento de las fibras y un aumento de permeabilidad, por lo que se favorece la transferencia de los reactivos (Macorra García C., 2004).

De esta cocción se obtiene, además de la pasta, un líquido oscuro denominado lejía negra, que contiene productos de degradación de lignina y celulosa, sales sódicas de ácidos orgánicos complejos, lignofenolatos y el exceso de sosa.

La recuperación de las lejías negras se limita a la fracción inorgánica; mezcladas con las aguas del primer lavado de la pasta, se someten a una evaporación previa en múltiples efectos, hasta una concentración del 50 al 60 % de sólidos. El líquido espeso (jarabe) se quema en un horno rotatorio, y el calor liberado en la combustión de la materia orgánica mantiene el régimen de combustión y produce el calor necesario para la evaporación previa. La escoria que sale del horno contiene el sodio en estado de carbonato. Esta escoria se disuelve en agua y, tras adicionar carbonato sódico (producto más barato que la sosa) para compensar pérdidas (10 % aproximadamente), se caustifica la disolución, que queda así apta para una nueva cocción. En la Figura 1.5 se muestra un esquema del proceso (Vian Otruño A., 2007).

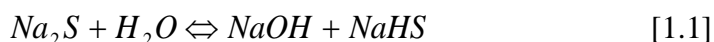


**Figura 1.5:** Esquema de producción de lignina a la sosa

### Proceso al sulfato (proceso kraft)

El proceso al sulfato (también denominado proceso kraft) consiste en la cocción de madera con una solución alcalina de sosa cáustica y sulfatos (licor blanco) para producir la extracción de la mayor proporción de lignina sin dañar excesivamente la celulosa restante. La cocción puede ser intermitente o continua.

Los licores al sulfato contienen compuestos de azufre y sodio. El principal compuesto presente es el sulfuro de sodio, que se hidroliza en agua tal como se muestra en la Ecuación 1.1 (Smook G., 1990):

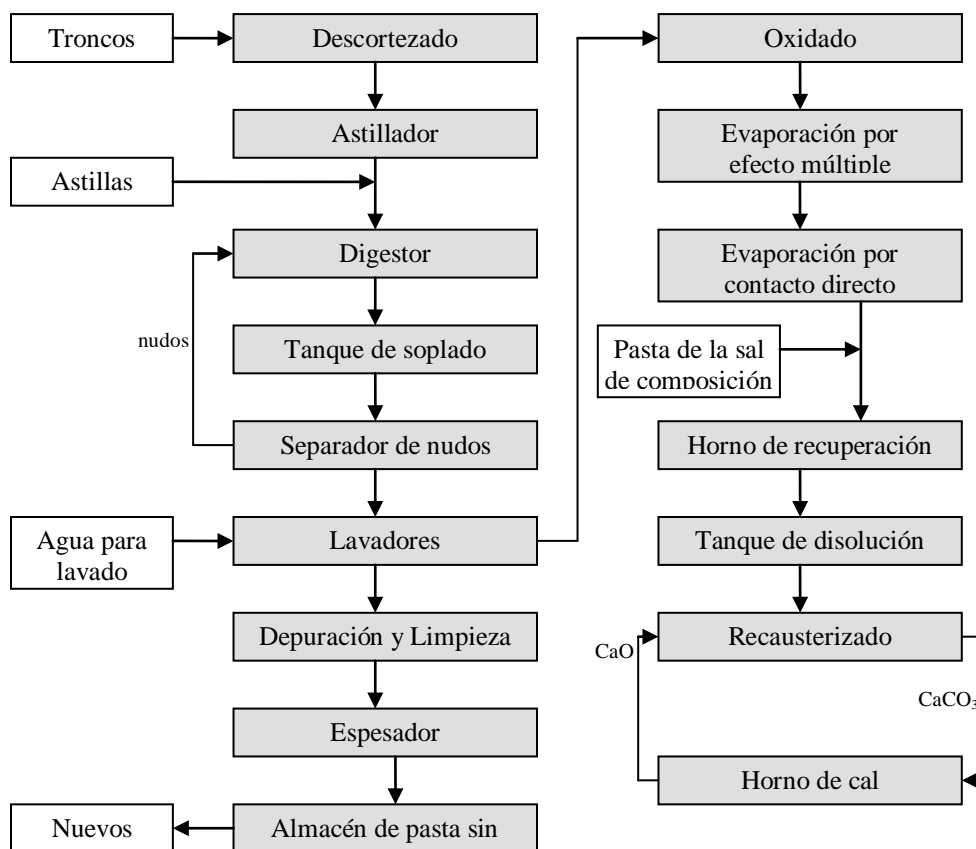


Durante el proceso de cocción, el licor blanco, junto con la lignina disuelta, se transforma en un licor negro denominado lejías negras (Smook G., 1990). Este licor negro, resultado de la disolución y descomposición del polímetro de lignina, está compuesto por polímeros menores de cadenas de fenilpropano. Los monómeros se conectan mediante los puentes arilglicerol- $\beta$ -O-4 aril eter, que constituye el 48-60 % de los puentes intermoleculares de la lignina (Braun J. L. y col., 2005). El líquido contiene un elevado número de grupos funcionales, cadenas hidroxílicas alifáticas y aromáticas (fenoles), grupos metoxil y carbonil (Sharma R. K. y col., 2004).

Tras la ruptura de los puentes  $\beta$ -O-4 se producen condensaciones y se forman estructuras secundarias de matriz carbonosa. Mediante la evaporación de este líquido se recupera y quema la lignina en calderas recuperadoras en un proceso de ciclo cerrado. La parte orgánica del licor negro, constituida por lignina y otros compuestos de la madera, produce energía en el proceso de combustión, generando vapor que se emplea en la producción de energía eléctrica y en calentar diferentes procesos dentro de la planta industrial. La parte inorgánica, constituida por sales minerales, se recupera tras el proceso de combustión y se emplea en la etapa de caustificación para regenerar el licor blanco empleado durante el proceso de cocción. En digestores intermitentes se recircula el licor negro



procedente de los lavadores hasta alcanzar la relación deseada licor/madera (Smook G., 1990). El digestor se calienta por vaporización directa o indirecta hasta alcanzar temperaturas entre 160-180 °C, se introducen los reactivos NaOH y Na<sub>2</sub>S durante un periodo entre 0,5-2 horas a una presión comprendida entre 7 y 10 atmósferas, manteniéndose hasta alcanzar el grado de cocción deseado. Tras la digestión las astillas cocidas y el licor negro resultante se descargan en un tanque de soplado. Los nudos o las partículas no cocidas de mayor tamaño se eliminan mediante cribas perforadas (numeras), retornando al digestor para ser cocidas de nuevo. En la Figura 1.6 se representa un diagrama de flujo del proceso.



**Figura 1.6:** Diagrama de flujo del proceso kraft

La lignina kraft presenta cantidades de materia inorgánica y de azufre elevadas (alrededor de un 12 % de materia inorgánica y un 1-2 % de S). La principal vía para la reutilización de estos residuos es su combustión para aprovechar su poder calorífico en el proceso de recuperación de reactivos. También se utiliza como materia prima para la obtención de lignosulfatos, así como la fabricación de productos tales como pastillas de freno, aglomerantes o tarjetas de circuito impreso. Por su parte, el contenido de azufre de la lignina a la sosa es mucho más reducido (< 0,5 %) y su principal vía de aprovechamiento es la producción de bioetanol.

Entre las alternativas para dar salida a estos residuos se encuentra su empleo como materia prima para la obtención de carbón activo, debido a sus propiedades estructurales y a su alto contenido en carbono.

### **1.1. Procesos de obtención de carbón activo.**

Al someter a los materiales precursores de CA a un proceso de activación, que tradicionalmente es física o química, se genera un material carbonoso con estructura porosa. Variables como tipo de precursor empleado, pretratamiento, modo de activación, etc., marcan las características físico-químicas, tales como la estructura porosa y la química superficial del CA. Durante el proceso de preparación es posible controlar la distribución de poros. La naturaleza química de su superficie se puede modificar mediante diversos tratamientos para mejorar sus propiedades. La fase activa puede ser recuperada tras el uso del catalizador mediante la combustión del carbón activo. Presenta un bajo coste de preparación, inferior al de otros soportes.

Los carbones activos elaborados mediante procedimientos de activación física o química presentan una serie de limitaciones tales como estructura porosa desordenada y elevado porcentaje de microporos, que pueden tener forma de raja, que podrían resultar una desventaja en diversas aplicaciones como adsorción, catálisis, limpieza ambiental, etc. La utilización de moldes inorgánicos (template methods) abre un nuevo campo en la preparación de CA, ya que permiten sintetizar carbones activos mesoporosos ordenados (OMM, por sus siglas en inglés), con estructura porosa uniforme y diámetro de poro entre 2 y 50 nm. Este método permite además preparar tamices con mesoporos ordenados con forma de tubo o esfera que aparecen conectados entre sí. Este tipo de

materiales presenta propiedades tales como estabilidad térmica, inercia química, orden estructural, biocompatibilidad, etc., características que les hacen atractivos para aplicaciones en campos como catálisis (Su F. y col., 2005), adsorción (Hartmann M. y col., 2005), ingeniería biomédica (Lee D. y col., 2005) y almacenamiento energético (Xing W. y col., 2006). Los tamices moleculares mesoporosos de CA (MCM, por sus siglas en inglés) se pueden emplear como soportes catalíticos debido a que presentan un fácil acceso de las moléculas de reactantes hasta los centros activos. Dentro de este grupo destacan las estructuras hexagonales, como, por ejemplo, el silicato MCM-41 (Parvalescu V. y col., 2001).

#### **1.1.1. Activación física.**

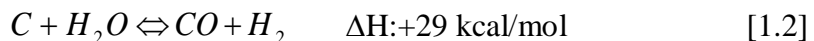
El proceso de activación física, también denominado conversión termoquímica del carbón activo, comprende dos pasos:

- 1- Pirólisis o carbonización, consistente en una calefacción a temperaturas relativamente bajas (generalmente 400-700 °C) en atmósfera inerte, generalmente de nitrógeno o helio, para romper las uniones entre los átomos de carbono (Mui E. L. K. y col., 2004). De este modo se deshidrata el material y se eliminan los compuestos más volátiles, aumentando la proporción de átomos de carbono formando una estructura carbonosa. Las cadenas hidrocarbonadas pierden sus átomos de hidrógeno. Debido a la energía proporcionada durante el proceso de calentamiento, los microcristales de grafito se reorganizan en la estructura recombinándose entre sí de manera irregular y uniéndose los anillos aromáticos para formar planos grafiticos, creando huecos intersticiales libres que se bloquean como consecuencia de la

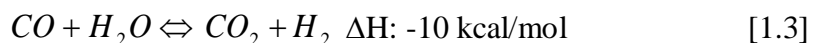
descomposición y deposición de alquitranes. El carbonizado presenta muy baja capacidad adsorbente debido al bloqueo de los poros con carbón desorganizado (Rodríguez Reinoso F., 2009). Durante la etapa de carbonización, al disminuir la rampa de calentamiento aumenta el rendimiento para los materiales de celulosa, hemicelulosa y lignina debido a que se produce una deshidratación más completa del material (González M. T. y col., 1997).

- 2- Activación o gasificación, consistente en un tratamiento oxidante a altas temperaturas (800-1100 °C) en presencia de agentes oxidantes, como vapor de agua, CO<sub>2</sub>, aire o una combinación de los mismos. Durante este proceso se abre y se desarrolla la porosidad en el material.

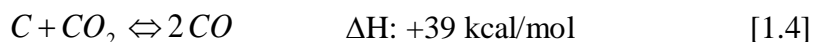
Activación con H<sub>2</sub>O:



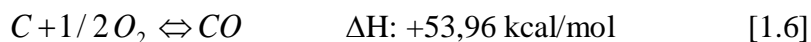
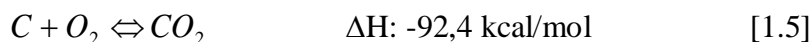
El CO formado también reacciona con H<sub>2</sub>O:



Activación con CO<sub>2</sub>:



El hecho de que la activación con H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> sea endotérmica trae consigo que el control del proceso en el horno se pueda realizar con cierta precisión.

Activación con O<sub>2</sub>:

El balance global de calor indica que la reacción en su conjunto es exotérmica, por lo que es más difícilmente controlable, no limitándose la oxidación a los poros sino que también se ve afectada la propia superficie de los granos, produciéndose una excesiva pérdida de masa, además de un producto poco uniforme. Por ello, este último método raramente se utiliza.

Los carbones activados con vapor de agua presentan generalmente valores de áreas B.E.T. superiores a 1000 m<sup>2</sup>/g (Ariyadejwanich P. y col., 2003; San Miguel G. y col., 2003) mientras que la activación con CO<sub>2</sub> genera productos con valores de área B.E.T. en torno a 270 - 980 m<sup>2</sup>/g (Helleur R. y col., 2001; Hamadi N. K. y col., 2001). Esto se podría explicar por la naturaleza molecular del H<sub>2</sub>O, cuyo tamaño es menor que la molécula de CO<sub>2</sub>, lo que supone una mayor velocidad de difusión por el interior del material poroso (San Miguel G. y col., 2003). En algunos estudios realizados en los que se activaron diferentes precursores con CO<sub>2</sub> y vapor de agua se observó que la activación con H<sub>2</sub>O es dos o tres veces más rápida que la activación con CO<sub>2</sub> (Park B. B. y col., 1996; Pashchenko L. V. y col., 1996).

Las características del carbón resultante están fuertemente influenciadas por el grado de activación, por la naturaleza del agente activante y por el tiempo y temperatura de activación (Mui E. L. K. y col., 2004). Dependiendo del tiempo y temperatura del proceso el régimen de control

de la reacción de activación puede ser químico o difusional. Durante el régimen químico se produce un mayor quemado de la superficie externa del material, debido a que en el interior de la partícula hay una menor concentración de agente gasificante, pues no da tiempo a que los gases difundan por el interior del material (González M. T. y col., 1997). Por lo tanto, se forman carbones de baja área específica ya que predominan los macroporos. Este comportamiento se produce a elevadas temperaturas. Sin embargo, al disminuir la temperatura y aumentar el tiempo de reacción, el proceso tiene lugar bajo control difusional, optimizándose así la formación de la porosidad (Rodríguez-Mirasol J. y col., 1993).

### **1.1.2. Activación química**

La activación química consiste en la reacción entre el sólido precursor de CA y el agente químico activante, en donde la concentración de los reactivos, la temperatura y el tiempo de activación determinan la extensión de la reacción (Molina-Sabio M. y col., 2004). Es un proceso que transcurre generalmente en dos etapas. La primera etapa consiste en una impregnación química del material precursor con una disolución concentrada de un agente químico activante. La segunda etapa consiste en someter a la mezcla resultante a un proceso pirolítico, en el cual se produce simultáneamente la carbonización y la activación del material (Molina-Sabio M. y col., 1995).

El agente químico activante altera el curso de la pirólisis. Promueve la deshidratación del material con el aumento de la temperatura, induciendo a la aromatización del carbón (Hayashi J. y col., 2000). Los ácidos de Lewis ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) actúan como agentes deshidratantes. El

material adopta estructura tridimensional rígida en la que comienza a formarse una porosidad incipiente. Al deshidratar el material precursor se generan menos alquitranes durante el proceso de pirólisis. El rango de temperaturas empleado es inferior al empleado en los procesos de activación física, pudiendo variar entre 400 y 900 °C. El CA obtenido se lava para eliminar restos del agente activante, por lo que la porosidad resulta accesible.

De los agentes químicos utilizados para el proceso de activación química ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ , etc.), los más empleados son  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y  $\text{KOH}$ . Los dos primeros son agentes deshidratantes que producen un hinchamiento de las partículas durante el proceso de impregnación, ya que la degradación de la celulosa y la lignina está catalizada por ácidos. Esto supone una disminución de la resistencia mecánica del precursor. Aunque los tres agentes químicos producen un gran desarrollo de la microporosidad, existe una diferencia entre ellos: el agente  $\text{KOH}$  produce un ensanchamiento del tamaño de los microporos, el agente  $\text{ZnCl}_2$  una produce una microporosidad de tamaño uniforme y genera un pequeño desarrollo de la mesoporosidad, y el agente  $\text{H}_3\text{PO}_4$  conduce a una distribución de tamaño de poros más heterogénea (Molina-Sabio M. y col., 2004).

La deshidratación del precursor produce una disminución del tamaño de la matriz. Esta reducción está parcialmente inhibida en el caso utilizar ácidos de Lewis como agentes activantes (por ejemplo,  $\text{ZnCl}_2$ ), ya que durante el tratamiento térmico se produce una entrada de los mismos en la matriz, actuando como molde o plantilla para la creación de microporosidad. En la actualidad, el empleo de  $\text{ZnCl}_2$  como agente



activante, se ha restringido debido a los problemas medioambientales que conlleva. No obstante, en algunos países como China aún se continúa empleando.

El  $\text{H}_3\text{PO}_4$  se emplea comúnmente para activar químicamente residuos orgánicos. Durante el proceso de impregnación se produce un aumento de la elasticidad de las partículas debido a que el ácido separa las fibras celulósicas, produciendo una despolimerización parcial de la hemicelulosa y la lignina, que conduce a un hinchamiento de la partícula y a una disminución de la resistencia mecánica del precursor (Molina-Sabio M. y col., 2004). Durante el proceso de impregnación comienza la conversión del material en carbón, ya que aparecen alquitranes en la superficie de la partícula, resultado de la despolimerización y deshidratación de la celulosa, seguido de la condensación de productos aromáticos (Solum M. S. y col., 1995). Se forman puentes fosfato y polifosfato que conectan los fragmentos del biopolímero (Jagtoyen M. y col., 1998).

El KOH no reacciona durante la pirólisis (Rodríguez Reinoso F. 2009). No actúa como agente deshidratante del material precursor. No inhibe la contracción de las partículas durante el tratamiento térmico. Comienza a reaccionar a temperaturas de 700 °C. Se cree que la activación se produce mediante reacciones redox, donde el carbón se oxida a CO o CO<sub>2</sub>, generándose de este modo la porosidad del material. El agente KOH o alguno de sus productos de transformación, como K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, se reducen a K metálico (Marsh H. y col., 1984). La activación con KOH produce varias reacciones químicas en la superficie del carbón, iniciadas por la descomposición del KOH. La activación química con KOH produce

carbones superactivados, pudiéndose alcanzar superficies específicas del orden de hasta 3000 m<sup>2</sup>/g. Durante este proceso se generan agentes gasificantes (comúnmente H<sub>2</sub>O<sub>vapor</sub> o CO<sub>2</sub>) que reaccionan con la matriz del carbón, genera microporosidad (Lillo-Rodenas M. A. y col., 2004).

Entre las ventajas que presenta la activación química frente a la activación física podemos citar las siguientes (Lillo-Rodenas M. A. y col., 2003):

- Requiere menores temperaturas de pirólisis.
- Sólo se realiza en una etapa.
- El rendimiento de los carbones obtenidos es mayor que el obtenido mediante activación física.
- Se puede desarrollar bien la microporosidad, pudiéndose controlar y mantener estrecha si se desea.
- Se produce un importante descenso en el contenido mineral de la muestra.
- Permite obtener CA de superficie específica muy elevada.

Entre las desventajas que presenta podemos citar las siguientes (Teng H. J. y col., 1998):

- Requerimiento de una etapa de lavado.
- El proceso es corrosivo.

### **Activación química mediante el empleo de $\text{FeCl}_3$**

El cloruro de hierro (III) se emplea como agente químico activante para la formación de CA. Dicha sal promueve la formación de estructura gráfica a partir del carbón amorfo (Fuertes A. B. y col., 2005). Estudios previos han demostrado que la activación con  $\text{FeCl}_3$  genera CA con un elevado grado de microporosidad (Albiniak A. y col., 1997). Aunque esta sal presenta características similares al  $\text{ZnCl}_2$ , en disolución acuosa el catión Fe presenta un tamaño inferior al del catión Zn, por lo que al emplearse como agente activante, se produce CA con menor tamaño de poro durante el proceso de activación. Sin embargo, la sal de Fe tiene un bajo coste en comparación con la sal de Zn (Oliveira L. C. A. y col., 2009).

Durante el proceso térmico, el  $\text{FeCl}_3$  se difunde lentamente por el interior del material precursor de CA formándose una fase plástica. Esta sal, que se comporta como un ácido de Lewis, actúa como catalizador durante la reacción de gasificación, iniciando la formación de la mesofase a temperaturas relativamente bajas. Al igual que el  $\text{AlCl}_3$  o el  $\text{ZnCl}_2$ , el  $\text{FeCl}_3$  presentan una actividad deshidrogenasa responsable de la eliminación de  $\text{H}_2$  durante el proceso de pirólisis y, por tanto, de reacciones de policondensación, con lo que se obtiene un incremento en el rendimiento del carbonizado y se reduce la eliminación de alquitranes (Boudou J. P. y col., 1996). El desprendimiento de  $\text{H}_2$  genera un ambiente reductor que transforma el  $\text{FeCl}_3$  en Fe (II) y Fe (0) (Begin D. y col., 1996).

Durante el tratamiento térmico, el hierro promueve reacciones tipo Friedel-Crafts (Boudou J. P. y col., 1998) que desarrollan una estructura porosa con una elevada contribución en microporos. Estudios previos (Alain E. y col., 1996) muestran que durante el proceso térmico se producen reacciones de nucleación y condensación de las esferas de la mesofase alrededor de las partículas de hierro, formándose unidades aromáticas mesogénicas. Se asume que estas esferas se han formado mediante reacciones de polimerización acelerada causadas por el efecto deshidrogenante del catalizador.

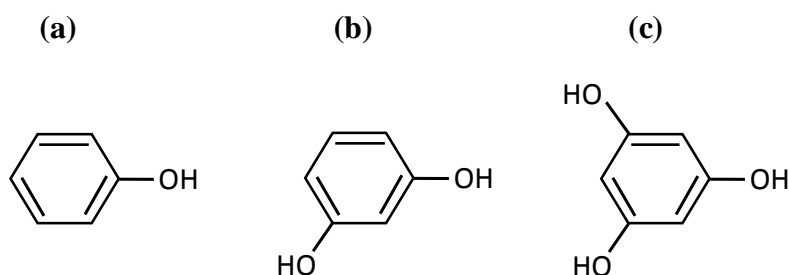
Algunos autores (Liu Z. y col., 1999) han obtenido carbones mesoporosos a partir de materiales precursores que contengan hierro mediante la activación con una corriente gaseosa de H<sub>2</sub>O vapor en presencia de N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Al activar con vapor de agua en presencia de H<sub>2</sub> se incrementa la cantidad de mesoporo del carbón resultante. En ausencia de Fe la reacción de gasificación con vapor (900 °C) se inhibe al introducir H<sub>2</sub> en los gases de reacción. Sin embargo, en presencia de Fe, el H<sub>2</sub> favorece la reacción de gasificación y se obtienen CA con un importante desarrollo de mesoporosidad (en detrimento de una menor cantidad de microporos).

### **1.1.3. Métodos a base de moldes inorgánicos (template methods).**

La preparación de CA a partir de moldes inorgánicos consiste en la mezcla de un material precursor de CA con moléculas que actúen como moldes o plantillas que, durante el proceso de activación, dirijan la polimerización del precursor alrededor del molde. Según el tipo de molde utilizado, podemos distinguir entre:

- Métodos duros (hard template methods)
- Métodos blandos (soft template methods)

En ambos casos es conveniente que el precursor de CA empleado sea un monómero de pequeño tamaño para facilitar la copolimerización alrededor el molde. Se suelen emplear resinas fenólicas (Liang C. y col., 2008; Choma J. y col., 2010). Los precursores de CA más comúnmente empleados son las moléculas de fenol, resorcinol o fluoroglucinol (Figura 1.7).



**Figura 1.7:** Precursores de CA más comúnmente empleados (a) fenol, (b) resorcinol, (c) fluoroglucinol.

El molde dirige la polimerización del precursor de CA alrededor del mismo en forma de réplica inversa de una manera ordenada, de tal forma que al eliminarse posteriormente de la red, se generan vacantes del tamaño de mesoporos en la estructura (Huang Y. y col., 2009). El precursor polimeriza formando una capa alrededor de la molécula que actúa como plantilla. El autoensamblaje entre precursor-molde se produce en disolución acuosa, generalmente mediante la formación de enlaces de hidrogeno. Al añadir formaldehído al medio de reacción se produce la polimerización de los precursores de CA alrededor del molde mediante reacciones entrecruzamiento (en inglés, cross-linking). Debido

a que el medio ácido cataliza estas reacciones, generalmente se rebaja el pH hasta 3 con ayuda de HCl. Hasta la fecha sólo un grupo de investigación ha logrado realizar este tipo de síntesis de policondensación en medio básico (Liu C. y col., 2007). Para conocer el grado de ordenamiento de la estructura resultante se utiliza la técnica de difracción de rayos X.

El grupo de Ryoo, en el año 1999 (Ryoo R. y col., 1999), fue el primero en desarrollar el método hard template. En dicho método, el carbón mesoporoso se obtiene mediante la réplica inversa de materiales de sílice mesoporoso que se emplean como molde o plantilla (Kruk M. y col., 2000). Comprende los siguientes pasos (Liu C. y col., 2007):

- Presíntesis de la sílica mesoporosa ordenada (molde o plantilla).
- Impregnación de la sílica con el precursor del CA. Se realiza generalmente en un disolvente polar, donde el precursor del CA polimeriza envolviendo a la sílica mediante enlaces de hidrogeno.
- Secado para eliminar el disolvente.
- Carbonización de la mezcla para formar la estructura gráfica.
- Eliminación de la sílica mediante lavado con HF o NaOH.

La estructura mesoporosa del material obtenido puede ser esférica o tubular; los tubos obtenidos en dicha estructura aparecen ensamblados entre sí de manera ordenada, a diferencia de los nanotubos de carbono.

Debido a que es un procedimiento costoso y requiere mucho tiempo, todavía no ha sido posible implementar esta metodología a gran escala en

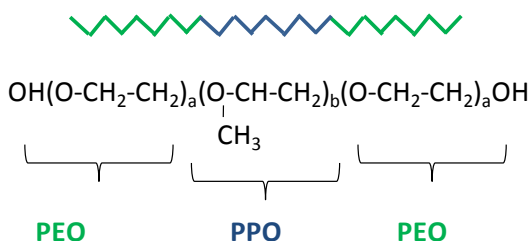
la fabricación de materiales carbonosos con orientación controlada de poros.

Las zeolitas también se pueden utilizar como molde o template que genera réplicas inversas en el carbón (Kyotani T. y col., 1997), eliminándose posteriormente de la estructura mediante lavado ácido. Las zeolitas son aluminosilicatos altamente cristalinos con una estructura porosa uniforme. La apertura de sus canales tiene un tamaño de 0.3–1.0 nm, según el tipo de zeolita y de su modo de preparación.

El grupo de Liang C. (Liang C. y col., 2004) desarrolló posteriormente el método *soft template* para la preparación de estructuras altamente ordenadas. Esta técnica consiste en la producción de una policondensación de las moléculas precursoras de CA en los dominios hidrofílicos de un polímero que actúa como molde formándose una mesoestructura periódica, produciéndose un autoensamblaje espacial. El mecanismo de organización de las moléculas comprende enlaces de hidrógeno (Ruokolainen J. y col., 1998), pares iónicos (Clay R. T. y col., 1998) y/o interacciones dativas (Antonietti M. y col., 1995) entre el polímero en bloque y las moléculas precursoras de CA. La plantilla debe ser un surfactante termolábil para que se descomponga con el aumento de la temperatura durante la etapa de carbonización.

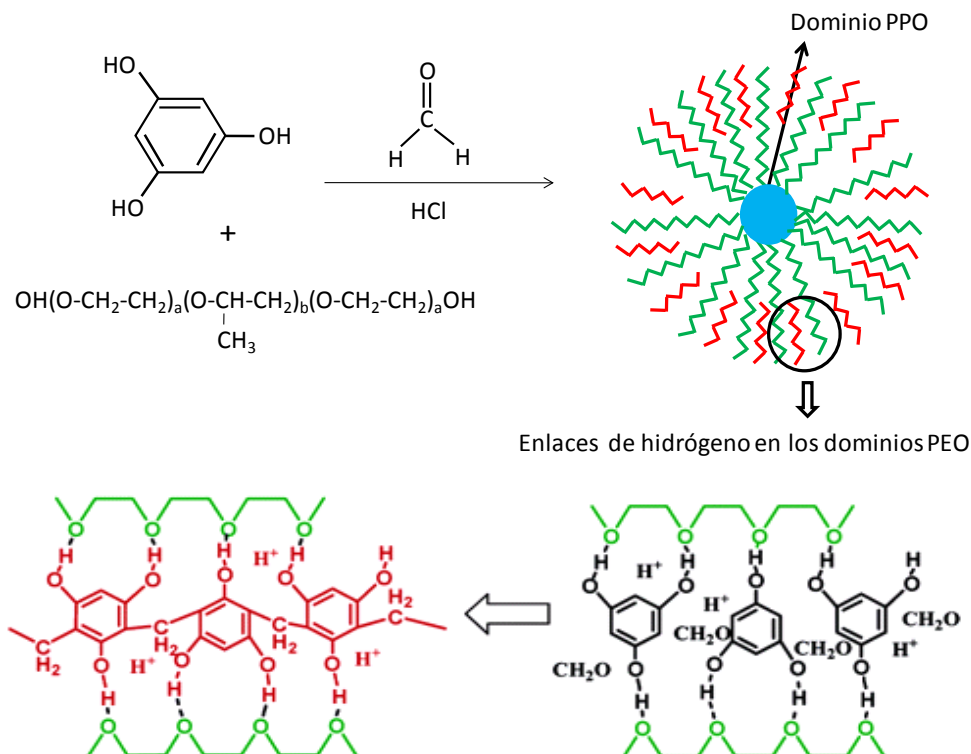
Como plantilla se emplea un copolímero en bloque, que normalmente es una molécula orgánica anfipática, que en contacto con un disolvente polar se autoensambla formando micelas o tubos, según las condiciones del medio, de tal forma que la parte hidrófoba del polímero permanece en el interior de la estructura, y la parte hidrófila permanece en contacto con

el disolvente. La parte polar de la molécula forma enlaces de hidrogeno con las moléculas precursoras del CA. En la primera publicación en 2004, realizada por el grupo de Liang (Liang C. y col., 2004), se utilizó la molécula PS-P4VP como agente formador de la estructura. Sin embargo, el verdadero desarrollo en la fabricación de carbones mesoporosos ordenados comenzó con el empleo del polímero surfactante pluronic-F127 (Figura 1.8) como agente formador de la estructura (Liang C. y col., 2008). El pluronic-F127 es un copolímero tribloque producido por la condensación del oxido de etileno y el oxido de propileno (abreviado como PEO-PPO-PEO), cuyos dos extremos PEO son hidrófilos y cuyo centro PPO es hidrófobo. En disolución acuosa el pluronic-F127 se reorganiza exponiendo al exterior sus ramas hidrófilas, pudiendo adoptar forma de micelas o de tubos, en función de las condiciones del medio de reacción.



**Figura 1.8:** Pluronic-127 (molécula que actúa como molde o template)





**Figura 1.9:** Autoensamblaje de los precursores del CA en los dominios hidrofílicos del pluronic F-127 que dirige la polimerización (Liang, C. y col., 2006).

En el método soft template se mezcla el precursor de CA con la molécula que actúa como molde, en disolución polar, generalmente acuosa. Se puede añadir a la mezcla formaldehído y rebajar el pH a 3 para favorecer las reacciones de entrecruzamiento (Figura 1.9). La mezcla permanece un tiempo en contacto mediante agitación, seguido de evaporación gradual del disolvente de manera que los polímeros formados se puedan reorganizar entre sí.

Como el polímero que actúa de molde es termolábil, durante el proceso de carbonización de la mezcla se produce la descomposición térmica de la parte hidrofóbica del template, generándose vacantes en la red, que dan lugar a la estructura porosa del carbón, la cual ya había sido previamente fijada (Górka J. y col., 2009). Esta técnica requiere menos etapas que la anterior (hard template), ya que no es necesario sintetizar el template, así como eliminarlo tras el proceso de activación mediante lavado.

En ambos tipos de síntesis, una vez formado el material mesoporoso ordenado, es posible conectar los mesoporos entre sí mediante la creación de microporos en una posterior etapa de activación. Esto supone una ventaja en aplicaciones catalíticas ya que las conexiones creadas facilitan el transporte de masa de moléculas/iones por el interior de la estructura porosa del material. En dicha etapa generalmente se emplea KOH como agente activante en atmósfera de CO<sub>2</sub> (Górka J. y col., 2008). De este modo se incrementa la microporosidad sin deteriorar la estructura mesoporosa (Choma J. y col., 2010). Esto supone un nuevo enfoque con respecto al diseño de materiales mesoporosos mediante métodos tradicionales, en los cuales el tamaño de poro del material aumenta a partir de reacción química entre agente activante-precursor a temperaturas elevadas (inicialmente se forman microporos, y gradualmente aumenta de una forma no controlada mediante coalescencia).

## **1.2. Aplicaciones del carbón activo.**

Las propiedades fisicoquímicas del CA (composición química, área superficial, estabilidad térmica y propiedades mecánicas) confieren a este material una gran versatilidad. Se emplea frecuentemente en procesos de catálisis heterogénea, generalmente en aplicaciones industriales y ambientales, ya que resulta fácil modificar sus propiedades en función de las necesidades. En los últimos diez años, se ha quintuplicado el número de publicaciones relativas al empleo de carbones activos y otros materiales carbonosos en el campo de la catálisis, correspondiendo más de la tercera parte de los trabajos a aplicaciones en procesos de interés ambiental. De la producción mundial de CA, un 40 % se emplea en la industria alimentaria, química y farmacéutica; otro 40 % se utiliza en tratamiento de potabilización y descontaminación de aguas residuales, en combinación con otros procesos físico-químicos o biológicos; aproximadamente un 5 % se utiliza como soporte para catalizadores (Auer E. y col., 1998; Torné Fernández V., 2006; Rey A. y col., 2009). La producción restante se utiliza en otros sectores, tales como minería (extracción del oro como complejo cianurazo), electrodeposición, almacenamiento de energía, etc (Concheso A. y col., 2006).

El CA puede actuar como adsorbente (Davini P., 2001; Terzyk A. P., 2004a, 2004b; Palomar J. y col., 2009; Lemus J. y col., 2011), como catalizador (Rodríguez Reinoso F., 1998; Matsumura Y. y col., 2002; Tukac V. y col., 1998; Santos A. y col., 2006; Fortuny A., y col., 1999) o como soporte catalítico, siendo esta última su principal aplicación (Hu X. y col., 1999; Trawczynski J., 2003; Álvarez P. M. y col., 2002) debido a sus excelentes propiedades texturales, su resistencia química y su

reducido coste, siendo su empleo como catalizador más restringido (Rodríguez Reinoso, 1998). Como soporte catalítico se emplea en eliminación de contaminantes peligrosos en diferentes reacciones de oxidación (Hu X. y col, 1999; Zazo J. A. y col, 2006, 2009; Quintanilla A. y col, 2010; Rey A. y col, 2009), y de reducción, tales como hidrogenación (Pinna F. y col, 2001) y de hidrodechloración (Felis V. y col, 1999; Calvo L. y col, 2004, 2005, 2006, 2009; de Pedro, Z. M. y col., 2006, 2010; Álvarez-Montero M. A. y col., 2010a, 2010b; Díaz E. y col., 2007, 2008 y 2009), etc.

Los soportes catalíticos más empleados a escala industrial son sílica, alúmina y CA; las fases activas empleadas principalmente son metales nobles y metales de transición. El soporte catalítico dispersa la fase activa a lo largo de su superficie, de manera que se obtiene una elevada superficie activa por unidad de peso de catalizador empleado. Dicho soporte debe facilitar la difusión de los reactivos al interior de los poros donde se encuentra la fase activa, la disipación del calor de reacción, el retardo del sinterizado de la fase activa, incrementar la resistencia al envenenamiento de la superficie, y contribuir a la actividad catalítica, pudiendo producirse reacciones durante el proceso catalítico.

### **1.2.1. Aplicaciones del carbón activo como adsorbente**

La capacidad de adsorción del CA depende de su superficie específica, de la forma y distribución de la porosidad, y de los grupos funcionales presentes en su superficie. Se emplea comúnmente en el tratamiento de corrientes acuosas residuales con un contenido en materia orgánica, expresado como DQO, inferiores a  $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , ya que, para un adecuado

rendimiento económico, es imprescindible la regeneración y reutilización del adsorbente, proceso especialmente costoso en el caso del carbón activo, ya que dicha regeneración requiere el empleo de vapor y elevadas temperaturas (Sheintuch M. y col., 1999).

Una de las aplicaciones más comunes consiste en la adsorción de compuestos aromáticos sobre CA, especialmente el fenol. El fenol es la base estructural unitaria de una elevada cantidad de compuestos orgánicos sintéticos; presenta una extensa prevalencia en diferentes aguas residuales. Generalmente llega al agua a través de los efluentes de las industrias químicas, tales como fábricas de plaguicidas, farmacéutica, de papel, de tintes, taninos, textil, plástico, caucho, resinas, gas, coque, petrolífera, etc. También se forma durante la descomposición de los vegetales. Debido a su toxicidad es necesario eliminarlo antes de descargarlo en efluentes industriales acuosos (Valente Nabais J. M. y col., 2009).

La contribución más importante del mecanismo de adsorción de fenol sobre la superficie del carbón activo consiste en la formación de complejos dador-aceptor entre el anillo aromático del fenol y la superficie gráfica del CA. La energía de enlace es de 2 - 15 Kcal/mol, siendo de naturaleza parcialmente covalente (menos del 10 %) y parcialmente culombiana. La formación de enlaces de hidrógeno entre el grupo hidroxilo del fenol y los grupos funcionales orgánicos del CA también produce una pequeña contribución, aunque estas interacciones no son la causa primaria de la adsorción de los fenoles. Se infiere que la orientación del fenol es planar, debido a las interacciones  $\pi$ - $\pi$  con los electrones  $\pi$  del anillo aromático del fenol sobre la superficie del carbón.

El enlace fenol-CA se establece mediante dos tipos de contribuciones (Orihuel Iranzo E., 1982):

- Fisisorción: caracterizado por bajas energías de enlace y de activación.
- Quimisorción: producido por la formación del complejo donador-aceptor entre el fenol y la superficie del CA.

El fenómeno de adsorción generalmente es exotérmico, por lo tanto, el grado de adsorción aumenta con el descenso de la temperatura. En el proceso de adsorción se producen variaciones de entalpía del orden de las reacciones de condensación o de cristalización. Por tanto, pequeñas variaciones de temperatura no alteran apreciablemente el fenómeno de adsorción. Por este motivo los experimentos de adsorción se suelen realizar a temperatura ambiente, con el consiguiente ahorro energético (Marijuan de Santiago L., 1988).

Algunos autores (Rodríguez-Mirasol J. y col., 2005) han estudiado la capacidad de adsorción del CA para la eliminación de compuestos orgánicos volátiles (COVs) en corrientes gaseosas. La superficie química del CA afecta en mayor medida a la adsorción de moléculas polares, mientras que la porosidad del CA afecta al proceso de adsorción de moléculas no polares.

Recientemente se han realizado estudios de adsorción en CA como una posible aplicación ambiental para la eliminación de líquidos iónicos (LIs) hidrofóbicos e hidrofílicos de corrientes acuosas, empleando posteriormente acetona como agente regenerante (Palomar J. y col.

2009). Estudios posteriores revelaron que la adsorción de LIs en CA tiene lugar mediante adsorción física y mediante un mecanismo en multicapa, basado principalmente en interacciones de Van der Waals entre el LI y la superficie del CA. Los LIs son en principio reacios a la adsorción sobre CA comercial. Sin embargo es posible funcionalizar el CA para mejorar la capacidad de adsorción de LI hidrófobos e hidrófilos, mediante la modificación de su superficie química y de su estructura porosa. Por ejemplo, al aumentar el contenido de grupos hidroxílicos en la superficie del CA, se produce una mayor competencia con el agua para la formación de enlaces de hidrógeno con los grupos básicos de los LIs hidrofílicos. Los análisis de isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77K y de porosimetría de mercurio, muestran que el mecanismo de adsorción tiene lugar de manera selectiva en función del tamaño de poro, obteniéndose una clara relación entre el volumen de poro pequeño (<8nm) disponible en la superficie del soporte y su capacidad para retener LI por adsorción. Mediante análisis elemental es posible cuantificar con precisión la cantidad de LI presente en el adsorbente.

### **1.2.2. Aplicaciones del carbón activo como catalizador.**

Con respecto a su empleo como catalizador, el CA se utiliza principalmente para eliminación de fenoles y derivados en efluentes acuosos. En la Tabla 1.1 se muestran algunos ejemplos representativos de aplicaciones de CA como catalizador a partir de los resultados obtenidos en la bibliografía.

**Tabla 1.1:** Empleo de CA como catalizador a partir de los resultados obtenidos en la bibliografía

Referencia	Proceso	Contaminante	Condiciones de operación	Observaciones
Tukac V. y col., 1998	CWAO	Fenol y derivados con sustituyentes amino, carboxi y sulfo	Reactor de lecho fijo de goteo CA comercial T=110-160 °C PpO <sub>2</sub> =20-50bar [Fenol] <sub>0</sub> = 5g L <sup>-1</sup>	Se observa actividad catalítica del CA en la conversión de fenol, pero no presenta actividad catalítica en la eliminación de ácidos aromáticos
Fortuny A. y col., 1999	CWO	Fenol	Reactor de lecho fijo CA comerciales y Cu/CA T=140 °C t=240 h PpO <sub>2</sub> =1-9 bar V <sub>O2</sub> =2,4mLs <sup>-1</sup> (STP) [Fenol] <sub>0</sub> = 5 g L <sup>-1</sup>	Obtención de alta conversión en la eliminación de fenol. Se observa que los CA que no contienen metal como fase activa presentan una alta actividad catalítica  En las condiciones de operación correspondientes a una PpO <sub>2</sub> =9 bar se



**Tabla 1.1:** Empleo de CA como catalizador a partir de los resultados obtenidos en la bibliografía

Referencia	Proceso	Contaminante	Condiciones de operación	Observaciones
				produce una pérdida de CA por combustión; al rebajar la $P_{pO_2}$ disminuye la combustión del catalizador.
Matsumura Y. y col., 2002	CWO (condiciones supercríticas)	Fenol	Reactor de lecho fijo Condiciones supercríticas ( $T=400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , $P=25\text{ MPa}$ ) [Fenol] <sub>0</sub> =20 g/L	Resulta viable emplear CA en condiciones supercríticas para eliminar fenol. Baja adsorción de fenol sobre CA Las severas condiciones de operación producen un quemado lento del CA

**Tabla 1.1:** Empleo de CA como catalizador a partir de los resultados obtenidos en la bibliografía

Referencia	Proceso	Contaminante	Condiciones de operación	Observaciones
Santos A. y col., 2006	CWO	Fenol Cresol Nitrofenol.	Reactor de lecho fijo CA comercial Chemviron T=160 °C t= 300h PpO <sub>2</sub> =16 bar VO <sub>2</sub> =90mLmin <sup>-1</sup> (STP) [Fenol] <sub>0</sub> =1000 mgL <sup>-1</sup> [Cresol] <sub>0</sub> =1000 mg L <sup>-1</sup> [Nitrofenol] <sub>0</sub> =1000 mgL <sup>-1</sup> pH= 3,5 y 8	Obtención de altas conversiones en la eliminación de los reactivos  La actividad del catalizador se mantiene estable durante el intervalo de tiempo estudiado  Aparición de diferentes intermedios de reacción en función del pH del medio  Después de la reacción el catalizador experimenta cambios en su textura inicial (posiblemente debido a la oxidación de la superficie externa) y en sus propiedades fisicoquímicas (disminución del área B.E.T. y del % de microporos).

Tukac V. y col. (Tukac V. y col., 1998) estudiaron la capacidad catalítica del CA en el proceso de eliminación de fenol en aguas mediante CWO en reactor de goteo (en inglés trickle bed) como pretratamiento al proceso biológico de tratamiento de aguas. Se estudió la influencia de los sustituyentes carboxi, sulfo y amino del fenol durante el proceso de oxidación. Se estudiaron las condiciones de reacción de temperatura (120-160 °C) y presión parcial de oxígeno (2-5 MPa). Observaron que el CA presenta actividad catalítica en el proceso de eliminación de fenol, pero no presenta actividad en la eliminación de ácidos aromáticos.

Fortuny A. y col. (Fortuny A. y col., 1999) estudiaron la posibilidad de emplear CA como catalizador en procesos CWO (en condiciones típicas  $T = 140\text{ °C}$  y  $P_{O_2} = 1\text{-}9\text{ bar}$ ) para la eliminación de fenol en reactores de lecho fijo. Para ello se emplearon tres CA comerciales y un catalizador de Cu/CA. Se observó que los carbones activos que no contenían metal presentaban actividad catalítica. Al finalizar el proceso se produjo una pérdida de masa del CA por combustión debido a las condiciones del medio de reacción. Al rebajar la presión parcial del  $O_2$  de 9 a 1 bar en el medio de reacción, se producía una pérdida menor de CA por combustión, acompañada de un descenso en la conversión de fenol, de un 45 a un 25 % respectivamente. Sin embargo se obtuvieron conversiones de fenol de 35 % para presiones parciales de  $O_2$  de 2 bar.

Matsumura y col., 2002, estudiaron el efecto catalítico de materiales carbonosos en el proceso de oxidación de fenol en agua en condiciones supercríticas, demostrando la posibilidad de emplear CA para su eliminación en dichas condiciones. Para ello se trató una alta concentración de fenol en agua supercrítica (a 673 K y 25 MPa) con una

cantidad equivalente de oxígeno en un reactor en lecho fijo. Aunque en el medio de reacción se produce la oxidación del CA, esta pérdida de masa es suficientemente lenta para poder observar el efecto catalítico del CA durante el transcurso de la reacción. El efecto catalítico de carbón activado consiste en una mejora de la velocidad de reacción, una disminución de los productos alquitranados y un aumento en el porcentaje de gas obtenido. En estas condiciones se aprecia una baja adsorción de fenol sobre el carbón activo.

Santos A. y col. (Santos A. y col., 2006) estudiaron la capacidad catalítica del CA en la eliminación de fenol, cresol y nitrofenol en aguas residuales industriales en el proceso CWO en medio ácido y básico. Los experimentos se realizaron en un reactor de lecho fijo (FBR), alimentando una concentración de  $1000\text{mgL}^{-1}$  de cada reactivo (a  $160^{\circ}\text{C}$  y  $\text{Pp O}_2 = 16\text{bar}$ ). El medio ácido se ajustó a un pH inicial a 3,5 con ayuda de ácido sulfúrico. El medio básico se ajustó a un pH de 7-8 empleando 500 ppm de bicarbonato sódico. Se obtuvieron diferentes productos de degradación en función del pH del medio. En condiciones ácidas se obtuvieron como productos primarios ácido hidroxibenzoico, dihidroxilbenzenos y quinonas, mientras que estos dos últimos compuestos (más tóxicos que el contaminante de partida) no se detectaron en medio básico. Transcurridas 300 horas de reacción, el catalizador continuaba siendo estable.

Hay que tener en cuenta que la capacidad catalítica del CA puede resultar una desventaja en su aplicación en procesos de oxidación avanzada. En dichos procesos se utiliza  $\text{H}_2\text{O}_2$  como reactivo precursor de radicales  $\text{HO}\bullet$  de fuerte poder oxidante, encargados de eliminar la carga

contaminante de los efluentes acuosos. La superficie del CA descompone el  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (Khalil L. B. y col., 2001) en lugar de radicales  $\text{HO}\bullet$ , por lo que disminuye la eficiencia del  $\text{H}_2\text{O}_2$  para eliminar contaminantes.

### **1.2.3. Aplicaciones del carbón activo como soporte catalítico**

La Tabla 1.2 recoge algunos ejemplos representativos de aplicaciones de CA como soporte catalítico en aplicaciones ambientales, diferenciando entre procesos de reducción, tanto en fase líquida como gaseosa, y procesos de oxidación.

**Tabla 1.2:** Empleo de CA como soporte catalítico a partir de los resultados obtenidos en la bibliografía.

Referencia	Proceso	Contaminante	Condiciones	Observaciones
Calvo L. y col., 2006	Hidrodecloración en fase acuosa	4-clorofenol (4CP)	Reactor de lecho fijo Pd/CA sometido a oxidación T=50-75 °C P=2,4 bar [H <sub>2</sub> ]=50 % v/v 100NmL/min [4-CP]=100mg/L [CA]=0,5g	Se alcanzan conversiones de 95 % Los grupos ácido carboxílico y lactona del catalizador pueden proporcionar una distribución uniforme del Pd, por lo que aumenta la actividad del catalizador
Álvarez-Montero M. A. y col., 2010a	Hidrodecloración en fase gaseosa	CH <sub>3</sub> Cl CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> CHCl <sub>3</sub>	Reactor de lecho fijo Pd/CA T=150 °C P=1 atm	Orden de reactividad: CHCl <sub>3</sub> (100 % conversión) > CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (95 % conversión) > CH <sub>3</sub> Cl La desactivación de los

**Tabla 1.2:** Empleo de CA como soporte catalítico a partir de los resultados obtenidos en la bibliografía.

Referencia	Proceso	Contaminante	Condiciones	Observaciones
			$Q = 100 \text{ N ml/min}$ $\text{H}_2/\text{Clorometano} = 100$ $t = 0,08\text{-}1,73 \text{ kg.h/mol}$ $[\text{Clorometano}]_0 = 1000 \text{ ppm}$	catalizadores se debe al envenenamiento de los centros activos por hidrocarburos clorados
Lücking F. y col., 1998	Oxidación con $\text{H}_2\text{O}_2$	4-Clorofenol	Reactor tanque agitado y en columna de lecho fijo Fe en polvo; grafito; GAC $T = 30^\circ\text{C}$ $P = 1 \text{ atm}$ $\text{pH}_0 = 3$ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,3 \text{ g/L}$ $[\text{4-Clorofenol}] = 1 \text{ g/L}$	Baja actividad del CA (el contaminante se elimina por adsorción)

**Tabla 1.2:** Empleo de CA como soporte catalítico a partir de los resultados obtenidos en la bibliografía.

Referencia	Proceso	Contaminante	Condiciones	Observaciones
			[CA]=1g/L	
Oliveira L. C. A. y col., 2004	Oxidación con $H_2O_2$	Drimaren Red (CI 18286) Azul de metileno Fenol Hidroquinona	Reactor tanque agitado CA reducido con $H_2$ $pH_0=6$ [Contaminante]=0,05g/L [CA]=60mg [ $H_2O_2$ ] <sub>0</sub> =3mol/L	La actividad del carbón utilizado está relacionada con su naturaleza química Los radicales $HO\bullet$ formados a partir de la descomposición catalítica del $H_2O_2$ oxidan la materia orgánica.
Georgi A. y col., 2005	Oxidación con $H_2O_2$	Contaminantes orgánicos	Reactor tanque agitado CA comercial en presencia de metanol $T=23\text{ }^{\circ}C$ $pH_0=3$ [CA]=1g/L	Los radicales $HO\bullet$ oxidan la materia orgánica Se oxida la materia orgánica disuelta en el interior del volumen de poros del CA (no la que está adsorbida sobre la superficie del



**Tabla 1.2:** Empleo de CA como soporte catalítico a partir de los resultados obtenidos en la bibliografía.

Referencia	Proceso	Contaminante	Condiciones	Observaciones
			[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> =67 mM V=0,22L	catalizador).
Dantas T. L. P. y col., 2006	Oxidación con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Compuestos aromáticos de aguas residuales procedentes de industria textil	Reactor tanque agitado Catalizadores de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CA pH <sub>0</sub> =3- 9 T=25 °C [catalizador]=100-300 g·L <sup>-1</sup> [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> =500-1000 mg·L <sup>-1</sup> V <sub>agua residual</sub> =400 mL	Se produce un consumo de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> inferior al del proceso homogéneo Se alcanza un 71% de conversión de DQO en 1 hora El catalizador se mantiene estable durante el transcurso de la reacción
Santos V. P. y col., 2009	Oxidación con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Colorantes (azul de	Reactor tanque agitado GAC	Formación de radicales HO• como responsables de la oxidación de los

**Tabla 1.2:** Empleo de CA como soporte catalítico a partir de los resultados obtenidos en la bibliografía.

Referencia	Proceso	Contaminante	Condiciones	Observaciones
		metileno y derivados diazo)	GAC/HNO <sub>3</sub> GAC/H <sub>2</sub> T=25 °C pH <sub>0</sub> =3; 7; 10 [CA]=1,3g [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> =3M [Colorante]=100mg/L V=0,6L	contaminantes. Los carbones sometidos a un tratamiento reductor mostraban mayor actividad
Zazo J. A. y col., 2006	Oxidación con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Fenol	Reactores tanque agitado y continuo Catalizadores de Fe/CA (500 mg/L) pH <sub>0</sub> =3	Experimentos en discontinuo: Reducción de la toxicidad del efluente (completa eliminación de fenol y 85% reducción del COT)

**Tabla 1.2:** Empleo de CA como soporte catalítico a partir de los resultados obtenidos en la bibliografía.

Referencia	Proceso	Contaminante	Condiciones	Observaciones
			$T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ $[\text{fenol}]_0=100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	Experimentos en continuo: Pérdida de actividad del catalizador debido a la lixiviación de su fase activa
Rey A. y col., 2009	Oxidación con $\text{H}_2\text{O}_2$	Fenol	Reactor tanque agitado Catalizadores de Fe/CA preparados en el laboratorio $\text{pH}_0=3$ $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ $[\text{fenol}]_0=100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=500\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	El comportamiento del catalizador depende de la distribución de la fase activa. El tipo de precursor de hierro empleado para la preparación del catalizador no influye en la actividad catalítica del mismo. Los catalizadores con distribuciones uniformes presentan

**Tabla 1.2:** Empleo de CA como soporte catalítico a partir de los resultados obtenidos en la bibliografía.

Referencia	Proceso	Contaminante	Condiciones	Observaciones
				<p>actividades mayores.</p> <p>Se consigue una conversión completa de fenol (para <math>t &lt; 2h</math> se obtiene una mineralización aproximada del 80%).</p> <p>Se produce lixiviación de la fase activa debido a la formación de ácido oxálico.</p>
Quintanilla A., y col., 2007	Combinación de oxidación con $H_2O_2$ y oxidación húmeda catalítica	Fenol	<p>Reactor de lecho fijo</p> <p>Catalizador Fe/CA</p> <p>preparado en el laboratorio</p> <p><math>T=23-100\text{ }^{\circ}\text{C}</math></p>	<p>Se alcanzan conversiones de 90% de fenol y 5% de COT debido a la presencia de Fe en el CA</p> <p>La fase activa parece promover reacciones de</p>

**Tabla 1.2:** Empleo de CA como soporte catalítico a partir de los resultados obtenidos en la bibliografía.

Referencia	Proceso	Contaminante	Condiciones	Observaciones
			P=1-8 atm [catalizador]= 0-2,5 g Tau=20- 320g(CAT)h/g(fenol)	polimerización de intermedios de reacción sobre el catalizador Mediante el uso secuencial CWPO-CWAO se aumenta el grado de mineralización de fenol, manteniendo la estabilidad del catalizador.

A continuación se describen en mayor detalle los resultados más relevantes obtenidos por algunos de estos autores, agrupados en función de la tecnología empleada.

### **Proceso de Hidrodecloración**

La hidrodecloración es un proceso de reducción que consiste en la sustitución de átomos de cloro por átomos de hidrógeno en una molécula orgánica clorada. Se utiliza frecuentemente en el tratamiento de corrientes residuales con contaminantes clorados (Ordóñez S. y col. 2000; de Pedro, Z. M. y col. 2006). La utilización de catalizadores permite suavizar las condiciones de operación (presión y temperatura). Este tratamiento permite reducir la toxicidad del efluente (Rivera J. y col. 2002), que posteriormente se puede gestionar por otros tratamientos (Matatov-Meytal Y. I. y col. 1998; Yuan G. y col. 2003) para reducir el contenido en materia orgánica. Como catalizador se utilizan comúnmente metales nobles, principalmente paladio, platino y rodio, y como soporte catalítico se emplea carbón activo, arcillas pilareadas, alúmina o zeolitas. Esta técnica presenta una ventaja con respecto a los procesos de oxidación, y es que no genera compuestos clorados parcialmente oxidados, como dioxinas y furanos, altamente tóxicos (PadillaB. y col., 2005).

Se han realizado diversos estudios de hidrodecloración de clorofenoles en fase acuosa empleando como fase activa Rh, Ru, Pt y Pd y como soporte catalítico  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y CA. Las principales ventajas del uso de la alúmina como soporte en reacciones de hidrodecloración radican en la mejora de la estabilidad de los metales nobles utilizados como fase

activa, debido a las interacciones que se producen entre el metal y el soporte, a su fuerza mecánica y a su sistema interconectado de poros. Sin embargo, algunos autores afirman que este sólido es muy sensible al envenamiento por el HCl producido en estas reacciones (Pirkanniemi y col., 2002, Kim P. y col., 2005). En el caso del carbón activo, sus propiedades fisicoquímicas lo hacen prácticamente inerte al efecto del HCl formado durante la reacción.

Calvo y col. 2005 y 2006 estudiaron la hidrodecloración de 4-clorofenol en agua utilizando catalizadores de paladio soportado sobre carbón activo preparados en el laboratorio. Los CA utilizados como soporte se oxidaron con ácido nítrico, peróxido de hidrogeno y persulfato amónico, y posteriormente se trataron térmicamente bajo atmósfera de nitrógeno en un rango de temperaturas de 200 a 900°C para modificar su superficie química. Trabajando en condiciones moderadas de presión y temperatura (2,4 bar y 50–75 °C) se obtuvo una conversión del 95 % para el 4-clorofenol. La oxidación y el tratamiento térmico realizados en la superficie del carbón activo afectan a la conversión del 4-clorofenol y a la selectividad hacia ciclohexanol, producto menos tóxico que el inicial. Estos efectos se atribuyeron a la presencia de algunos grupos superficiales oxigenados sobre la superficie del catalizador. En particular, los grupos ácido carboxílico y lactona influyeron en las elevadas conversiones de 4-clorofenol y en la selectividad hacia ciclohexanol. La presencia de estos grupos se relaciona con una distribución más homogénea del paladio sobre la superficie del catalizador (Calvo L. y col., 2006). En general, estos tratamientos han resultado efectivos en la eliminación de dichos compuestos, generando efluentes con menor toxicidad y mayor biodegradabilidad.

Los catalizadores de Pd/CA también se han empleado en el tratamiento de efluentes gaseosos que contienen diclorometano (DCM) (de Pedro Z. M., 2007). Los ensayos de actividad se realizaron en un reactor de lecho fijo. Como producto de reacción mayoritario se obtuvo metano, y en menor proporción monoclorometano, etano y etileno. Se observó que la selectividad obtenida hacia los productos de reacción varía en función de las condiciones de operación empleadas. Los estudios realizados con los catalizadores Pd/CA mostraron una alta actividad del catalizador y elevada selectividad hacia productos no clorados (mayor del 80 %). Los catalizadores eran resistentes al envenenamiento por HCl y a la sinterización del metal, en buena parte debido a las propiedades que ofrece la utilización del carbón como soporte. Sin embargo, sufrieron una desactivación importante debido a la quimisorción irreversible de reactantes y/o productos de reacción en los centros activos.

Se estudió el comportamiento de catalizadores de Pd/CA preparados en el laboratorio frente a la hidrodecloración de triclorometano, diclorometano y monoclorometano (Álvarez-Montero M. A. y col., 2010a). El orden de reactividad fue  $\text{CHCl}_3 > \text{CH}_2\text{Cl}_2 > \text{CH}_3\text{Cl}$ . Se ha observado que la desactivación de este tipo de catalizadores se produce debido al envenenamiento de los centros activos por hidrocarburos clorados generados en el transcurso de la reacción.

Se han realizado además estudios comparativos del comportamiento de catalizadores de Pd, Ru, Pt y Rh soportados sobre CA en la hidrodecloración de triclorometano, diclorometano y monoclorometano (Álvarez-Montero M. A. y col., 2010b). En las condiciones utilizadas en los experimentos, el catalizador Pt/CA mostró los mejores resultados,



con una estabilidad excepcional ya que no sufrió signos de desactivación tras su utilización durante 26 días en la hidrodecloración de diclorometano, con valores de conversión y selectividad a productos no clorados en las condiciones ensayadas del 60 % y 85 % respectivamente. Los trabajos de caracterización realizados sugieren que la estabilidad del catalizador Pt/C está relacionada con la redispersión del metal durante el transcurso de la reacción (> 90 %) y el estado electrónico del mismo, ya que a diferencia de los catalizadores Pd/C, Rh/C y Ru/C que muestran una proporción significativa del metal en estado electrodeficiente, en los catalizadores Pt/C el metal se encuentra fundamentalmente en estado cero-valente. Por otra parte, quedó claramente demostrada la influencia del soporte en las propiedades del catalizador, ya que la estabilidad del catalizador dependía del tipo de carbón empleado. Los resultados sugieren que es una adecuada interacción metal-soporte la que confiere las propiedades requeridas para esta reacción, si bien, se necesita profundizar en la investigación con diferentes soportes, combinación de fases activas y variables de preparación para sacar conclusiones sólidas sobre las propiedades fisicoquímicas que están directamente relacionadas con la estabilidad de los catalizadores y el modo de conferirles mediante la selección adecuada de los componentes y precursores y el método de preparación.

### **Procesos de oxidación**

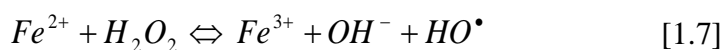
A diferencia de los hidrotratamientos, los procesos de oxidación permiten la eliminación de la materia orgánica. Existen diversas alternativas de tratamiento en función del tipo de oxidante empleando y de las condiciones de operación.

En los procesos de oxidación húmeda (WAO) se utiliza oxígeno como oxidante, a presiones y temperaturas entre 20 y 200 bar y 200 y 320 °C, respectivamente. La utilización de catalizadores (CWAO) permite reducir sensiblemente estas condiciones de operación. Además, el uso de un catalizador apropiado puede llevar a mayores grados de mineralización de los compuestos orgánicos refractarios que la oxidación no catalítica, reduciéndose el número de intermedios oxigenados de bajo peso molecular resistentes a la oxidación — ácidos acético, propiónico, etanol y acetaldehído — (Imamura S. y col., 1988; Luck F., 1999), lo que facilitará el posterior tratamiento biológico (Donlagic J. y col., 1998; Mantzavinos D. y col., 1999; Pintar A., 2003). No obstante, los elevados requerimientos energéticos hacen necesario trabajar con efluentes con un contenido en materia orgánica que permita que la reacción sea térmicamente autosostenible. Como regla general, este proceso se utiliza para aguas residuales con un contenido en materia orgánica entre entre 10 y 100 g·L<sup>-1</sup> expresada como DQO (Mantzavinos D. y col., 1999). Otra alternativa para reducir el coste de este proceso es utilizarlo como pretratamiento para la oxidación parcial de compuestos orgánicos que sean tóxicos y/o no biodegradables hasta intermedios que puedan ser eliminados mediante procesos biológicos convencionales (Fortuny A. y col., 1998).

Como catalizadores para este proceso se emplean comúnmente zeolitas y carbón activo, éste último sólo o impregnado con metales de transición (Santiago M. y col., 2005; Santos A. y col., 2007), aunque se ha observado que en las condiciones de reacción el CA se oxida parcialmente (Fortuny A. y col., 1999; Trawczynski J., 2003). Entre los cationes metálicos el componente activo que mayores conversiones

proporciona parece ser el cobre, tanto en la catálisis homogénea (Mishra y col., 1995; Shende R. V. y col., 1994) como en la heterogénea (Matatov-Meytal Y. I. y col., 1998; Imamura S. 1999). La catálisis heterogénea puede pasar a homogénea si se produce una importante lixiviación del metal (Arena F. y col., 2003).

Aquellos efluentes con contenidos en materia orgánica inferior a 10 g/L expresada como DQO suelen tratarse mediante Procesos de Oxidación Avanzada (POA's), definidos por Glaze et al. como procesos de tratamiento de aguas a presión y temperatura cercanas a las ambientales, y que implican la generación de radicales hidroxilo ( $HO\bullet$ ) en cantidades suficientes para purificar el agua (Glaze W. H. y col., 1987). Una de las grandes ventajas de los POA's es su elevada versatilidad, ya que existen diferentes métodos para promover la generación de los radicales hidroxilo, lo que permite la adaptación de los procesos de tratamiento a los requerimientos específicos de cada caso. Entre los diferentes procesos que se engloban dentro de los POA's, el reactivo Fenton es una de las opciones más interesantes. En este proceso, el peróxido de hidrógeno se descompone catalíticamente en presencia de sales de  $Fe^{2+}$ , generándose radicales hidroxilo (Ecuación 1.7), con una alta capacidad de oxidación.



El radical hidroxilo presenta un elevado poder oxidante ( $E^\circ = 2,80$  V) con respecto a los agentes oxidantes comúnmente utilizados (Munter R., 2001), como el cloro ( $E^\circ = 1,36$  V), además de una baja selectividad frente a la oxidación de compuestos orgánicos (Ince N. H. y col., 2000). Estas dos características hacen que los radicales hidroxilo presenten una alta

actividad frente a la mayoría de las especies orgánicas. Los radicales hidroxilo reaccionan con la materia orgánica a velocidades muy superiores ( $k$ :  $10^8$ – $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) a las que presentan otros oxidantes, como el ozono ( $k$ :  $10^2$ – $10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Producen además la desinfección de las aguas tratadas por inactivación de bacterias y virus.

La aplicación del proceso Fenton en tratamientos de efluentes industriales resulta atractiva debido a la alta disponibilidad del hierro y a que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  es fácil de manejar y su exceso se descompone en productos ambientalmente seguros. Algunas ventajas del proceso Fenton con respecto a otras técnicas de oxidación son que requieren una instalación sencilla y que trabaja en condiciones moderadas (presión atmosférica y temperatura ambiente) (Beltrán de Heredia J. y col., 2002; Pérez M. y col., 2002).

Sin embargo, este tratamiento muestra algunos inconvenientes derivados del elevado consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y de la necesidad de eliminar el hierro después del tratamiento, por lo que se requiere una etapa adicional de separación, y por tanto se encarece el coste del tratamiento (Barrault J. y col., 2000)

Estos problemas se pueden resolver mediante el empleo de catalizadores heterogéneos, lo que constituiría una versión heterogénea de este proceso. Dicho tratamiento ofrece la posibilidad de operar en régimen continuo utilizando columnas de lecho fijo o tanques agitados, ofreciendo una mayor versatilidad a la hora de seleccionar y optimizar el sistema de reacción empleado. Los catalizadores heterogéneos deben presentar una serie de propiedades como elevada actividad, elevada estabilidad a lo

largo del tiempo de uso y estabilidad física, química y mecánica en las condiciones de operación (Matatov-Meytal Y. I. y col., 1998). Estos catalizadores suelen estar constituidos por un sólido poroso y una fase activa que promueve la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en radicales hidroxilo, responsables de oxidar la materia orgánica.

El principal problema asociado a estos catalizadores se debe a la lixiviación de la fase activa cuando se lleva a cabo la oxidación, a un pH alrededor de 3, que es el valor óptimo en el caso del proceso Fenton heterogéneo.

En la bibliografía científica existe una amplia información sobre el uso de catalizadores heterogéneos en la oxidación de compuestos orgánicos con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en función del soporte utilizado, de la fase activa y del contaminante a tratar.

Como soporte catalítico se emplea alúmina (Al-Hayek N. y col., 1990), sílice (Cuzzola A. y col., 2002), tamices moleculares mesoporosos (Parvulescu V. y col., 2001; Hu X. y col., 2001), zeolitas (Fajerwerg K. y col., 1996, 1997, 2000), arcillas pilareadas (Guélou E. y col., 2003; Guo J. y col., 2003; Catrinescu C. y col., 2003), resinas de intercambio iónico (Liou R. M. y col., 2005) y CA (Zazo J. A. y col., 2006). Como fase activa se emplean metales de transición, principalmente Fe, aunque también es común emplear Cu, Co o Mn. Como contaminante a tratar se ha investigado principalmente la eliminación de contaminantes como fenol, colorantes, plaguicidas, herbicidas y compuestos nitrogenados.

El empleo de carbón activo como soporte catalítico presenta algunas ventajas con respecto a otros tipos de soportes debido a sus excelentes propiedades texturales, su elevada área superficial, su porosidad y la presencia de grupos superficiales oxigenados que afectan a la actividad catalítica, su resistencia química y su reducido coste (Rodríguez Reinoso F., 1998). Estos grupos oxigenados son especialmente significativos porque actúan como centros de anclaje que interaccionan con la fase metálica mejorando su dispersión (Moreno-Castilla C. y col., 1995; Gil A. y col., 1997; Prado-Burguete C. y col., 1989). Además, estos grupos también pueden inducir la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En este sentido, la superficie del CA es la principal responsable de la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (que es uno de los principales problemas de este soporte) mientras que la presencia de grupos superficiales ácidos oxigenados retarda esa descomposición y suprime dicha disociación bajo esas condiciones (Khalil L. B. y col., 2001). Se puede modificar la naturaleza y concentración de estos grupos mediante oxidación o tratamiento térmico en atmósfera inerte. Mediante oxidación se consigue aumentar la concentración de grupos superficiales oxigenados, mientras que mediante calentamiento en atmósfera inerte se eliminan de manera selectiva algunos de estos grupos funcionales presentes en la superficie del catalizador (Figueiredo J. L. y col., 1999). Además la elevada capacidad de adsorción del CA de compuestos orgánicos en disolución acuosa (Matatov-Meytal Y. I. y col., 1998) es una ventaja en el tratamiento de efluentes acuosos debido a que concentra el contaminante en zonas cercanas a los centros activos que producen los radicales hidroxilo (Perathoner S. y col., 2005).

Lücking F. y col., (Lücking F. y col., 1998) usaron carbón activo en la oxidación de 4-clorofenol con peróxido de hidrógeno. Los experimentos se realizaron en un reactor tanque agitado y en columna de lecho fijo bajo unas condiciones de operación de 30°C, presión atmosférica y 1,5 veces la cantidad estequiométrica de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Se observó que la actividad del CA era baja, y que la disminución del contaminante en el medio de reacción se debía a la adsorción del mismo en la superficie del carbón.

Huang H. H. y col., (Huang H. H. y col., 2003a, 2003b) estudiaron el proceso de oxidación de 2-clorofenol y 4-clorofenol con  $\text{H}_2\text{O}_2$  en presencia de diferentes carbones activos. Propusieron que sobre la superficie del carbón activo se formaban intermedios de reacción de la descomposición del peróxido de hidrógeno, que son los responsables de oxidar la materia orgánica residual en el medio de reacción.

Oliveira L. C. A. y col., (Oliveira L. C. A. y col., 2004) estudiaron la actividad catalítica de carbones activos modificados por tratamientos de reducción con hidrógeno en el proceso de oxidación de distintos compuestos orgánicos procedentes de las aguas de la industria textil. Para ello modificaron la superficie del carbón activo mediante calentamiento del mismo en atmósfera de  $\text{H}_2$  a temperaturas de 300, 500, 700 y 800 °C. Observaron que los CA modificados presentaban un aumento de su actividad. Estudiaron además la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en estas condiciones de reacción. Relacionaron la naturaleza química del carbón utilizado con su actividad, tanto en la oxidación de materia orgánica como en la descomposición de agua oxigenada. Propusieron que los radicales hidroxilo formados en la descomposición catalítica del  $\text{H}_2\text{O}_2$

son los responsables de oxidar la materia orgánica residual en el medio de reacción.

Georgi A. y col., (Georgi A. y col., 2005) estudiaron la oxidación de contaminantes orgánicos con peróxido de hidrógeno utilizando carbón activo como catalizador. Realizaron los experimentos en presencia de metanol, que actúa como secuestrador de radicales libres. De esta manera pretendía verificar que la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  da lugar a la formación de radicales hidroxilo como intermedios de reacción, y que éstos son los principales responsables de la oxidación de la materia orgánica. Comprobaron además que la materia orgánica que se encontraba disuelta llenando el volumen de poros del carbón activo era la que se oxidaba, y no la que se encontraba adsorbida sobre la superficie del catalizador.

Santos V. P. y col., (Santos V. P. y col., 2009) estudiaron la eliminación de varios colorantes (entre ellos azul de metileno y derivados diazo y monoazo) mediante carbón activo granular. Se estudió la influencia de los grupos funcionales del CA en el proceso de eliminación. Para ello se prepararon dos tipos de carbones; por un lado se oxidó una muestra de CA con  $\text{HNO}_3$ , y por otro lado se redujo otra muestra mediante calentamiento en atmósfera de  $\text{H}_2$ . Propusieron la formación de radicales  $\text{HO}\cdot$  como responsables de la oxidación de los contaminantes. Comprobaron que los carbones que habían sido sometidos a un tratamiento reductor eran los que mostraban la mayor actividad.

En los procesos CWPO se ha empleado CA como soporte catalítico de especies de Fe (Dantas T. L. P. y col., 2006; Zazo J. A. y col., 2006;



Quintanilla A. y col., 2007; Castro C. S. y col., 2009a, 2009b; Rey A. y col., 2009) y de Cu (Britto J. M. y col., 2008; Onda A. y col., 2008).

Dantas T. L. P. y col., (Dantas T. L. P. y col., 2006) estudiaron la capacidad de adsorción y la actividad de los catalizadores de  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CA}$  en el tratamiento de aguas residuales procedentes de una industria textil en presencia de peróxido de hidrógeno en el medio de reacción. Se observó que el consumo de peróxido de hidrógeno fue menor que en el proceso homogéneo, con una concentración de catalizador de  $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  y dosis de  $\text{H}_2\text{O}_2$  inferiores a la estequiométrica, a temperatura ambiente, se obtuvo un 71 % de conversión de DQO en 1 hora. La lixiviación del hierro producida a la fase acuosa fue muy baja a pH de 3.

Zazo J. A. y col., (Zazo J. A. y col., 2006) emplearon carbón activo como soporte para la oxidación de fenol con  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilizando Fe como fase activa. Los experimentos se realizaron en forma discontinua, en reactores de vidrio de 100 mL agitados mecánicamente, operando a un pH inicial de 3, con una temperatura de  $50^\circ\text{C}$ , una concentración de catalizador de  $500 \text{ mg/L}$  para tratar  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de fenol con la cantidad estequiométrica de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . En estas condiciones se consiguió una reducción de la toxicidad del efluente; se alcanzó una completa degradación de fenol y una elevada reducción de COT, cercana al 85 %. El COT residual se debía principalmente a ácidos orgánicos de cadena corta, como acético, fórmico y oxálico, que son más resistentes a la oxidación en las condiciones de operación empleadas. Sin embargo en los experimentos realizados en forma continua se produjo una importante pérdida de actividad en el catalizador transcurrido un periodo de tiempo relativamente corto (20-25 horas), debido a la lixiviación del hierro del

catalizador, alrededor del 40 %, producida por la formación de ácido oxálico, intermedio de reacción resultante de la apertura del anillo aromático. Sin embargo, a partir de ese momento el catalizador permaneció estable durante 150 horas. A lo largo de la reacción se produce una deposición de polímeros orgánicos sobre el catalizador, evidencia aportada por la disminución del área BET y del volumen total de poros, lo que contribuye a la pérdida de actividad. El tratamiento del catalizador con una disolución de NaOH (1N), para eliminar estos depósitos, permitió una notable recuperación de la actividad catalítica, ya que restauró en gran parte el área superficial y el volumen de poro del catalizador original. En la ruta de oxidación del fenol con reactivo Fenton en fase heterogénea, la molécula de fenol se mineraliza hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , generándose algunos de los intermedios de oxidación más tóxicos que el contaminante de partida, como es el caso de las quinonas (Zazo J. A., 2004), si bien a medida que avanza la reacción estos compuestos terminan oxidándose hacia ácidos orgánicos de cadena corta, lo que reduce significativamente la toxicidad del efluente.

Quintanilla A. y col., (Quintanilla A., y col., 2007) prepararon un catalizador similar al preparado por Zazo J. A. y col., (Zazo J. A. y col., 2006), para estudiar su actividad en el proceso de eliminación de fenol. Los experimentos se realizaron en continuo en un lecho fijo, y se estudiaron diferentes variables de operación ( $T=23\text{-}100^\circ\text{C}$ ,  $P=1\text{-}8\text{ atm}$ , masa de catalizador entre  $0\text{-}2,5\text{ g}$  y tiempo espacial entre  $20\text{-}320\text{ g catz}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  de fenol). Para una temperatura de  $65^\circ\text{C}$ , una presión de  $2\text{ atm}$  y un tiempo espacial de  $40\text{ g catz}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$  de fenol, se alcanzó una conversión de fenol de 90 %. Sin embargo, la conversión de COT alcanzada fue de un 5 % aproximadamente. La presencia de hierro parece

promover reacciones de condensación sobre la superficie del catalizador de intermedios aromáticos generados durante la oxidación de fenol. Debido a que estos productos de condensación son refractarios a las condiciones empleadas en el proceso CWPO, se propuso el uso secuencial CWPO-CWAO para intentar aumentar el grado de mineralización de fenol, manteniendo la estabilidad del catalizador. Para ello se emplearon en serie un reactor de lecho fijo y un reactor de goteo. De este modo, se obtuvo un sistema eficiente de eliminación de compuestos fenólicos.

Castro C. S. y col., (Castro C. S. y col., 2009a, 2009b) estudiaron de las propiedades físico-químicas que afectan a la actividad de los catalizadores  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CA}$ . De acuerdo con los resultados publicados por estos autores la actividad catalítica se incrementa si el catalizador ha sido sometido a un proceso previo de reducción, lo que conduce a la presencia de especies reducidas de hierro en la superficie del catalizador.

Rey A. y col., (Rey A. y col., 2009) estudiaron el proceso CWPO de eliminación de fenol empleando catalizadores de  $\text{Fe}/\text{CA}$  preparados en el laboratorio. Como precursor de la fase activa de los catalizadores se utilizaron las sales nitrato de hierro y pentacarbonilo de hierro. Se ha relacionado la conducta de estos catalizadores con su estructura porosa, composición superficial en términos de grupos oxigenados, y con la distribución del hierro en el catalizador. Se observó que los catalizadores con una distribución de  $\text{Fe}$  uniforme mostraban mayor actividad de oxidación que los catalizadores con distribución de hierro interna (tipo yema de huevo) o externa (tipo cáscara de huevo). Se pudo comprobar cómo esta última provoca una descomposición más rápida de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,

principalmente hacia O<sub>2</sub>, trabajando a temperaturas de 50 °C. No se observaron diferencias significativas en la actividad de los catalizadores preparados con los dos precursores de hierro utilizados. Se consiguió alcanzar la conversión completa de fenol y casi el 80 % de mineralización en menos de 2 horas con el mejor catalizador. Como subproductos residuales se obtuvieron ácidos orgánicos de cadena corta de baja toxicidad. Todos los catalizadores presentaron lixiviación de Fe, fenómeno directamente relacionado con la aparición de ácido oxálico como subproducto de oxidación, que además es refractario al proceso de CWPO investigado.

Britto J. M. y col., (Britto J. M. y col., 2008) prepararon catalizadores de Cu sobre una resina de intercambio iónico que fue sometida posteriormente a un proceso de carbonización. Se estudió la actividad de estos materiales en la eliminación de una corriente con 1000 mg·L<sup>-1</sup>, a 38°C, 1 atm y pH de 6,5 y de una corriente de agua residual industrial con 60 mg·L<sup>-1</sup> de fenol utilizando en ambos casos la cantidad estequiométrica de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. El catalizador no se desactivó con la corriente menos concentrada pero sí con el efluente modelo, debido a que se formaron durante el proceso una mayor concentración de ácidos orgánicos, por lo que se produjo una lixiviación de Cu al medio de reacción.

Se han realizado estudios en el que se han empleado materiales carbonosos para la elaboración de catalizadores como aerogeles (Ramírez J. H. y col., 2007; Duarte F. y col., 2009) y nanotubos de carbono (Liao Q. y col., 2009) para su empleo en tratamientos de oxidación de compuestos orgánicos utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> como oxidante.

Ramírez J. H. y col. (2007) (Ramírez J. H. y col., 2007) y Duarte F. y col., (2009) (Duarte F. y col., 2009) obtuvieron catalizadores muy activos en la oxidación de un colorante a partir de aerogeles sintetizados como soporte catalítico a los que impregnaron con un 7 % de hierro. Durante el transcurso de la reacción estos catalizadores presentaron una baja estabilidad debido a la lixiviación del hierro producida. Para solventar este inconveniente, prepararon los aerogeles introduciendo la fase activa en el interior de su estructura. Observaron que aunque la actividad de estos nuevos catalizadores en la oxidación de un colorante era menor con respecto a los catalizadores soportados, se conseguía aumentar su estabilidad.

Liao Q. y col. (2009) (Liao Q. y col., 2009) han estudiado el proceso de oxidación de fenol empleando  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  soportado sobre nanotubos de carbono multiparedes. En sus experimentos realizados observaron que la actividad catalítica del catalizador soportado era mayor que la cantidad equivalente de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Transcurridos 200 minutos de reacción se alcanzó una conversión de fenol del 70 % a temperatura ambiente.

### **CA como soporte en reactores biológicos**

Los reactores discontinuos secuenciales (Sequencing Batch Reactors, SBR) son sistemas discontinuos en los que se mezcla el agua residual con un lodo biológico existente en un medio aerado. Es el único proceso biológico en el que se combina en un mismo tanque el proceso de reacción, aeración y clarificación. Este tipo de reactores se emplea en el tratamiento de un gran número de compuestos xenobióticos, debido, principalmente, a ciertas ventajas como la reducción del espacio

necesario, el control sencillo del proceso, el tratamiento de nutrientes o el reducido consumo energético.

Para optimizar este tipo de procesos es necesario aumentar la capacidad de los sistemas de depuración por unidad de superficie construida. Una forma de mantener concentraciones elevadas de biomasa en el reactor es utilizar soportes para el crecimiento de biopelículas. El uso de soportes empaquetados o en suspensión que actúen al mismo tiempo como adsorbentes es una opción interesante para el tratamiento de aguas residuales que contengan contaminantes tóxicos. El carbón activo es el adsorbente más ampliamente utilizado como soporte activo (Soon-An O. y col., 2008). Su elevada área superficial proporciona una alta capacidad de adsorción de los compuestos orgánicos contenidos en el agua residual, y además este medio permite alojar una mayor cantidad y variedad de especies microbianas, produciéndose un desarrollo de biopelículas. Sin embargo, el empleo de este tipo de materiales encarece el proceso. Una alternativa consiste en preparar carbón activo a partir de los fangos excedentarios generados en las depuradoras, ya que al considerarse a estos materiales como residuos, su coste resulta nulo. Si estos materiales se fabrican in situ, en la misma planta donde se generan, se eliminan los costes de transporte.

Se ha estudiado la aplicabilidad del sistema SBR para el tratamiento de 4-clorofenol empleando como soportes adsorbentes carbón activo comercial y el material resultante de la pirólisis de biosólidos obtenidos a partir de lodo biológico excedentario. De este modo se puede disminuir el periodo de aclimatación y puesta en marcha de estos reactores. Se observó que CA favorece la formación de agregados más compactos, lo

que confiere al sistema una mayor resistencia al choque toxico, posibilitando el tratamiento de elevadas concentraciones de 4-clorofenol con altas eficiencias de eliminación (Monsalvo García V. M., 2010).





## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**



## **2. MATERIALES Y MÉTODOS**

En este capítulo se describen los materiales utilizados en el presente trabajo y los métodos empleados para la preparación de carbones activos. Se describen además los sistemas experimentales requeridos y las técnicas de caracterización de los precursores y de los materiales obtenidos.

### **2.1. Procedimientos de obtención de carbón activo a partir de lignina.**

Como precursor para la obtención de carbón activo se ha empleado lignina kraft (LK) y lignina a la sosa (LP). La lignina kraft, procedente del proceso al sulfato, fue suministrada por la empresa Ligno Tech Iberica S.A. Es soluble en agua, y presenta un pH de 11. Su color es marrón oscuro y su textura particulada fina es del orden de 100 micras. La lignina a la sosa (Protobind-1000), fue suministrada por la empresa Asian Lignin Manufacturing. Es una lignina alcalina libre de azufre, procedente de un proceso a la sosa. Dicha lignina, obtenida a partir de terófitos, es de color marrón claro con textura particulada fina, del orden de 100 micras. Es poco soluble en agua, y presenta un pH de 9. Se caracteriza por tener un bajo contenido en azufre en su composición química. Su contenido en cenizas, también bajo, oscila en torno al 1 %.

La obtención de carbones activos a partir de lignina se llevó a cabo mediante activación física, activación química y mediante el empleo de moldes inorgánicos. A continuación se describen las condiciones de operación empleadas en cada caso.

### **2.1.1. Activación física.**

Las ligninas se activaron físicamente en un horno horizontal rotatorio. Este horno contiene un reactor de cuarzo que permite trabajar a temperaturas de hasta 1000 °C. Mediante un controlador PID (acción proporcional, integral y derivativa) se reguló la rampa de crecimiento de temperatura y la temperatura en el estado estacionario. El reactor de cuarzo presenta un volumen total de 3,54 dm<sup>3</sup> y un volumen útil o de carga de 1,18 dm<sup>3</sup>. La carga de lignina por etapa oscila entre 200 - 350 g. El reactor dispone en su parte central de cuatro hendiduras deflectoras orientadas hacia el interior, cuya función es evitar la formación de volúmenes muertos.

La activación física comprende dos etapas, carbonización y activación. En primer lugar se calentó la muestra en atmósfera inerte durante diferentes tiempos y temperaturas para obtener un carbonizado. Posteriormente se activaron las muestras mediante calentamiento en atmósfera de CO<sub>2</sub> durante diferentes intervalos de tiempo y temperatura. En el caso de la lignina a la sosa, se realizó además una activación directa de la misma omitiendo la etapa de carbonización para minimizar los problemas de hinchamiento que presenta durante su calentamiento, tal y como se explican en el Capítulo III. Las condiciones estudiadas se resumen en la Tabla 2.1.

**Tabla 2.1:** Condiciones de operación estudiadas durante el proceso de activación física

Tratamiento térmico				
	Carbonización		Activación	
	T (°C)	Tiempo (h)	T (°C)	Tiempo (h)
LK	350-800	2-4	800	2-4
LP	350-800	2-4	800	2-4
	-	-	800	2-20

Se midió el rendimiento y burn off de los CA obtenidos durante el proceso de activación. El rendimiento es el porcentaje de producto obtenido con respecto al porcentaje de precursor empleado. Los rendimientos de las etapas de precarbonización, carbonización y del proceso global se calcularon referidos a base seca (d.b.) (Ecuación 2.1).

$$rto(d.b)\% = \frac{Masa\ Final\ Seca}{Masa\ Inicial\ Seca} * 100 \quad [2.1]$$

El burn-off es el porcentaje de muestra que se elimina durante el proceso de activación mediante quemado. Este valor, que cuantifica la pérdida de peso producida e informa sobre el grado de activación alcanzado, se determina tal y como se indica en la Ecuación 2.2:

$$burn - off (d.b.)\% = \frac{Masa\ Inicial\ sec\ a - Masa\ Final\ sec\ a}{Masa\ Inicial\ sec\ a} * 100 \quad [2.2]$$

### 2.1.2. Activación química.

Se prepararon catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo (FeC) a partir de lignina kraft libre de cenizas. El contenido en cenizas de la lignina se rebajó mediante lavado con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5 %) y posterior lavado con agua destilada hasta pH próximo a la neutralidad. El sólido resultante se secó en estufa a 60 °C hasta pesada constante. La lignina, ya prácticamente libre de cenizas, se mezcló con una disolución acuosa de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (500 g/L) en distintas proporciones mediante impregnación a humedad incipiente. Este método consiste en adicionar lentamente sobre el soporte un volumen de disolución del precursor, de tal forma que la disolución es embebida por capilaridad hacia los poros. La mezcla obtenida se dejó secar durante 24 horas a temperatura ambiente, seguida de otras 24 horas en estufa a 60 °C. A continuación se molió y tamizó hasta un tamaño de partícula inferior a 100  $\mu\text{m}$ .

La mezcla de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /lignina se carbonizó en atmósfera de  $\text{N}_2$  en un horno discontinuo vertical (HDV). Esta instalación está constituida por la cabeza del reactor, que es una unión cónica de cuarzo esmerilada (45/40). Presenta una entrada lateral para el gas y un cierre superior cónico esmerilado (19/26) en el que se inserta una varilla de cuarzo de 6 mm de diámetro cuyo extremo inferior termina en forma de percha. Esta varilla sostiene la cápsula de cuarzo de 25 mm de diámetro y 40 mm de altura, en la que se coloca la muestra. La zona caliente consta de un tubo cilíndrico de cuarzo de 48 mm de diámetro y 500 mm de longitud con un cierre superior (45/40mm) y otro inferior (29/32mm). El cierre inferior del reactor presenta una boca lateral para la salida de gases y otra central por la que se introduce un termopar (tipo K) hasta la zona de reacción

para la medida y control de la temperatura. El cuerpo del reactor se calienta mediante un sistema de resistencia eléctrica/refractario que rodea el mismo, dotado de control de temperatura (TOHO TTM-000) para garantizar las condiciones térmicas seleccionadas en la zona de reacción. El reactor presenta una línea de gases para garantizar la atmósfera requerida para cada experimento. El caudal de gas está controlado mediante un sistema constituido por una unidad de control (TOHO TTM\_000), un medidor de flujo másico (Bronkhrost Hig-Tech) y una válvula de control. El sistema permite controlar el caudal entre 0 y 100 mL N<sub>2</sub>/min. En todos los casos se ha empleado un caudal de 50 mL N<sub>2</sub>/min. Para llevar a cabo los ensayos de activación de lignina en el HDV, primeramente se introduce la muestra a temperatura ambiente hasta la zona caliente, se selecciona el caudal de gas y la temperatura a la que se desea realizar la pirólisis, se activa el paso de gas durante 20 min para asegurar la completa evacuación del aire del interior con el gas empleado en cada caso y transcurrido este tiempo se acciona el controlador PID de temperatura para que comience la rampa de calentamiento.

Debido a que la muestra es un polvo muy fino, para minimizar las pérdidas por arrastre, se utilizó un caudal bajo y constante, de 100 mL N<sub>2</sub> (STP)/min. Las condiciones estudiadas se muestran en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2:** Condiciones de carbonización estudiadas durante el proceso de activación química.

Activación Química			
	%(FeCl <sub>3</sub> /LK)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
LK	1-3	500-850	2-6

Los CA obtenidos se lixiviaron con HCl (1N) en relación 1g muestra/100 mL disolución, durante 1 hora a 50 °C bajo una agitación de 200 rpm.

### **2.1.3. Activación mediante el empleo de moldes**

Se prepararon carbones activos mesoporosos mediante el mezclado de lignina kraft libre de cenizas con materiales que actúan como moldes del tamaño de mesoporos en proporción 1:1. Se utilizó como molde esferas muy finas de sílica amorfa, uniformes y discretas ( $\text{SiO}_2$ , no cristalina) comúnmente conocida como sílica coloidal, suspendida en medio acuoso ligeramente alcalino. Las partículas esféricas presentan carga superficial negativa, por lo que se repelen entre sí, permaneciendo en suspensión estable sin sedimentar. Se utilizaron dos disoluciones de sílice coloidal, con un porcentaje en sílice de 30 %, con tamaños de esferas de 13 y 20 nm respectivamente, denominadas del siguiente modo:

- HTL-13/  $\text{H}_2\text{O}$ : Sílice coloidal de 13 nm  $\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 1,2 \text{ g/mL}$ )
- HTL-20/NaOH: Sílice: coloidal de 20 nm NaOH Nanosol 3020S ( $d = 1,4 \text{ g/mL}$ )

Se prepararon disoluciones de lignina — sílice de 10 mL, y se aumentó pH de las mismas hasta 8 mediante adición de  $\text{NaHCO}_3$ . A continuación se introdujeron las mezclas ultrasonidos durante 2 horas a 80 °C, para facilitar la ruptura del polímero de lignina. Finalizado este tratamiento se trasvasaron las muestras a un vaso de precipitados, para evaporar el disolvente durante 12 horas a temperatura ambiente, seguido de 24 horas en un horno a vacío a 60 °C. Una vez eliminado el disolvente, se carbonizaron las muestras bajo una corriente de 20 mL  $\text{N}_2$  (STP)/min de



manera muy lenta, en tres etapas, utilizando la siguiente rampa de temperatura:

- Etapa 1: Calentamiento a 2 °C/min hasta 180 °C y mantenimiento de esta temperatura durante 5 horas.
- Etapa 2: Calentamiento a 2 °C/min hasta 400 °C.
- Etapa 3: Calentamiento a 5 °C/min hasta 850 °C y mantenimiento de esta temperatura durante 2 horas.

Se obtuvieron carbones activos mezclados con esferas de sílica, que se eliminaron mediante mezclado con una disolución de NaOH (3 %) a 70 °C durante 24 horas y posterior lavado con agua hasta neutralidad. Para cuantificar el grado de eliminación de sílice, se analizaron las muestras mediante TGA, repitiéndose tantos lavados como fueran necesarios para eliminar la máxima cantidad de sílice de los carbones. Los CA obtenidos se activaron con CO<sub>2</sub> durante 4 horas a 850 °C, siguiendo una rampa de 5 °C/min, para crear una red de microporos que conecte la estructura mesoporosa obtenida. Los experimentos se realizaron en horno discontinuo vertical descrito en el apartado anterior.

## **2.2. Técnicas de caracterización físico-química.**

Se estudió las propiedades fisicoquímicas de los materiales obtenidos con el objetivo de esclarecer su comportamiento catalítico. La caracterización de las ligninas se realizó mediante análisis químico elemental, análisis inmediato de volátiles, cenizas y humedad, y análisis termogravimétrico (TGA). La composición química de la materia inorgánica de ambas muestras se determinó mediante fluorescencia de rayos X (TXRF) e ICP-MS. El tamaño de partícula de la lignina en disolución se midió mediante espectroscopía de correlación de fotones. La estructura de los carbones

activos obtenidos a partir de lignina se caracterizó mediante difracción de rayos-X (XRD) y análisis termogravimétrico. El análisis morfológico y textural de los mismos se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K. El análisis químico superficial se caracterizó mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

A continuación se explican las técnicas analíticas empleadas para la caracterización estructural de las ligninas y de los carbones activos obtenidos, así como los tratamientos matemáticos utilizados para el análisis de la estructura porosa de estos carbones.

### **2.2.1. Composición química**

#### **2.2.1.1. Análisis elemental**

Se realizó un análisis químico elemental de la lignina consistente en la determinación porcentual de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de la misma. El valor de oxígeno se obtiene por diferencia. El microanálisis consiste en oxidar completamente la muestra mediante combustión completa hasta generar productos de combustión (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>). Los gases formados son arrastrados mediante un gas portador hasta unos sensores individuales y selectivos de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y SO<sub>2</sub>. Posteriormente estos gases se eliminan para medir N<sub>2</sub> mediante termoconductividad diferencial. Las mediciones se realizaron en un analizador elemental LECO CHNS-932.

#### 2.2.1.2. Análisis inmediato

Mediante análisis inmediato se determina el porcentaje de volátiles, humedad y cenizas presentes en la lignina.

El porcentaje de volátiles es la cantidad de materia que se pierde durante el proceso de carbonización (en atmósfera inerte) respecto a la cantidad inicial de muestra libre de cenizas y humedad. El material a analizar se introdujo en cápsulas de cerámica en un horno horizontal tubular. Las muestras se mantuvieron durante 1 hora a una temperatura de 850 °C, con un gradiente térmico de 10 °C/min bajo un caudal de 60 mL de N<sub>2</sub> /min.

El porcentaje en humedad se cuantificó mediante calentamiento del material a diferentes tiempos y temperaturas hasta pesada constante. Se trabajó de este modo debido a que la lignina comienza a descomponerse a partir de 80 °C. Se probaron diferentes condiciones de calentamiento; 1 hora a 80 °C, 4 horas a 60 °C, 20 horas a 70 °C, obteniéndose en todos los casos valores similares. El porcentaje de humedad se ha calculado como se muestra en la Ecuación 2.3:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{(P_o - P_F)}{P_o} \times 100 \quad [2.3]$$

El porcentaje de cenizas se realizó según la norma ASTM D2866-94; consistente en calentar la muestra en aire a 650 °C durante 15 horas siguiendo una rampa de temperatura de 10 °C/min. Debido al elevado contenido en cenizas de la lignina kraft, del orden de un 19 % (d.b.), no se produjeron hinchamientos durante el proceso de pirólisis (Rodríguez-

Mirasol J. y col., 1992). Las diferentes proporciones en materia inorgánica de cada muestra han condicionado que el método de obtención de CA sea diferente en cada caso.

#### 2.2.1.3. Fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF)

El método de análisis TXRF es una técnica espectroscópica basada en el estudio de las emisiones de fluorescencia de rayos X generados después de la excitación de los electrones presentes en las cercanías del núcleo del átomo mediante una fuente de rayos X. La muestra irradiada emite fotones de rayos X secundarios, característicos de cada uno de los elementos químicos presentes en la misma. Los fotones emitidos son recibidos por un detector de Si(Li) de alta resolución y un sistema de procesamiento electrónico para su posterior tratamiento informático. Antes de realizar un análisis TXRF es necesaria una digestión previa de la muestra.

Este método se utiliza para analizar cualitativa y cuantitativamente 75 elementos comprendidos entre el Si ( $Z=14$ ) y el U ( $Z=92$ ) tanto a nivel de mayoritarios como de elementos traza. Los elementos de peso molecular inferior al del silicio se detectan mediante ICP-MS (Attard G. y col., 1998).

#### 2.2.1.4. Espectrometría de Masas con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-MS)

La espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS) es una técnica semicuantitativa de análisis inorgánico que determina y cuantifica la mayoría de los elementos de la Tabla Periódica en un rango dinámico lineal de 8 órdenes de magnitud (ng/l – mg/l). Se emplea comúnmente para analizar elementos traza ya que su límite de detección es del orden de ppb – ppt. Mediante análisis cuantitativo del elemento de interés es posible obtener precisiones del 1-2 %.

Para la realización de las medidas se disgregó la muestra en polvo fino y se secó a 110 °C durante 18 horas. A continuación se realizó una digestión con agua regia seguido de tratamiento en horno microondas (Milestone MLS 1200 Mega) a una potencia de 500W durante 40 minutos. Los análisis se realizaron en un espectrómetro Perkin-Elmer, modelo Elan 6000, equipado con un detector de masas.

### 2.2.2. Análisis estructural

#### 2.2.2.1. Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es un fenómeno físicos producido al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con un material cristalino. El material dispersa el haz de rayos X de manera coherente, manteniendo la longitud de onda de la radiación en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. La Ley de Bragg (Ecuación 2.4) describe el fenómeno de la difracción, y predice la

dirección en la que se produce interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$n \lambda = 2 d \operatorname{sen} \theta \quad [2.4]$$

donde:

- $n$  = número entero
- $\lambda$  = longitud de onda de los rayos X
- $d$  = distancia entre los planos de la red cristalina
- $\theta$  = ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

Para la realización de las medidas se utilizó un difractómetro X'Pert Pro MPD (PANalytical, Inc.) con radiación Cu  $K\alpha$  (1,5406 Å) a temperatura ambiente cubriendo un rango de ángulos ( $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ ) empleando un voltaje de 40 kV, un tamaño de step de  $0,020^\circ$ , y un tiempo de step de 3 segundos.

#### 2.2.2.2. Análisis Termogravimétrico

La termogravimetría (TG) es un tratamiento térmico basado en la medida de la variación de masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Se puede producir pérdida o ganancia de masa en el material durante el proceso. Esta variación de peso en función de la temperatura se representa en un termograma. A partir del mismo se pueden identificar las diferentes etapas que se producen durante el calentamiento. Los experimentos se han realizado en un analizador termogravimétrico de la marca Mettler Toledo, modelo TGA/SDTA851e. En cada experimento se pirolizaron 10

mg de muestra aproximadamente, bajo una atmósfera de N<sub>2</sub> desde 30 °C hasta 900 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C·min<sup>-1</sup>.

#### 2.2.2.3. Espectroscopia de correlación de fotones

La espectroscopia de correlación de fotones (PCS, por sus siglas en inglés), también denominada dispersión dinámica de la luz, es una técnica que se utiliza para determinar la distribución de tamaño de partículas en solución (en un rango comprendido entre 1 y 100 nm). Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de luz láser monocromático coherente sobre una solución coloidal. Si el tamaño de las partículas es inferior a la longitud de onda de la radiación electromagnética, se produce dispersión Rayleigh. Las moléculas de la solución presentan movimiento browniano, responsable de que la intensidad de la dispersión fluctúe con el tiempo. Esta luz dispersada, que puede experimentar interferencia constructiva o destructiva por las partículas circundantes, proporciona información sobre el tamaño de las partículas de la solución a medir.

Se midió el tamaño de partícula de la lignina kraft libre de cenizas en disolución acuosa mediante espectroscopia de correlación de fotones. Para ello se utilizó un equipo Malvern Instruments Ltd (United Kingdom Zetasizer Nano Series WR14 1XZ) que permite medir la distribución del tamaño de partícula en una dispersión coloidal.

#### 2.2.3. Análisis morfológico y textural

El estudio de la morfología superficial de los materiales proporciona información sobre la distribución espacial de los huecos y poros. La

estructura porosa de un sólido viene definida por una serie de parámetros, entre los que cabe destacar la superficie específica y el volumen de poros.

#### 2.2.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Mediante esta técnica es posible visualizar y caracterizar la microestructura de los catalizadores a través del estudio de superficies. Desde la muestra se generan distintos tipos de señal que se utilizan para examinar muchas de sus características. La composición de la región observada puede ser determinada in situ gracias a un analizador elemental, que permite realizar análisis espectrales o mapas de los diferentes elementos. En el analizador por dispersión de energía de rayos X la radiación utilizada son los rayos X característicos que emite la muestra como resultado del bombardeo de electrones. El análisis de esta radiación proporciona información analítica sobre la composición del total o de zonas de la muestra de hasta unas cuantas micras de diámetro.

#### 2.2.3.2. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

La caracterización superficial de las muestras se realizó en un analizador de superficies Quantachrome Corporation (Autosorb-1), empleando N<sub>2</sub> como gas de adsorción. Las muestras se desgasificaron durante 8 horas calentándolas a 150 °C a vacío de 10<sup>-4</sup> bar para eliminar la humedad y los posibles gases adsorbidos en la superficie del sólido. Una temperatura muy elevada podría producir cambios estructurales en el sólido. La velocidad de desorción es proporcional a la temperatura de desgasificación. Mediante esta técnica es posible medir microporos y mesoporos en un material. Para completar el análisis de la distribución de



porosidad, es necesario abordar el estudio de la macroporosidad ( $\Phi > 50$  nm) mediante ensayos de porosimetría de mercurio (Attard G. y col., 1998).

La adsorción-desorción de gases a bajas temperaturas es un método volumétrico en el que se inyecta una cantidad conocida de un gas como  $N_2$ ,  $CO_2$  o Ar en una celda que contiene el adsorbente y se determina la cantidad de gas adsorbida por la muestra en función de la presión de equilibrio del sistema sólido-gas a temperatura constante. Mediante  $N_2$  se obtienen isothermas con ramas de adsorción y desorción. Mediante  $CO_2$  se obtienen isothermas con ramas de adsorción. La isoterma de adsorción se construye mediante introducción de sucesivas cargas de gas esperando tiempo suficiente hasta que el sistema sólido — gas adsorbente alcance el equilibrio en cada punto. El volumen de gas adsorbido a presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el necesario para llenar el espacio muerto a presión de equilibrio. El helio se emplea comúnmente en la determinación del volumen muerto. Es una de las técnicas más empleadas para caracterizar la textura porosa de los carbones activos, ya que es un método no destructivo. El fundamento físico de la técnica es la fisisorción de gases sobre la superficie de la muestra a analizar. Dicho fenómeno se produce al entrar en contacto un gas con la superficie de un sólido previamente desgasificado, estableciéndose un equilibrio dinámico entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. En dicha interacción se originan fuerzas de Van der Waals bien de tipo London, bien de tipo dipolo-dipolo, con bajas energías comprendidas entre  $1 - 5 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , motivo por el cual el nitrógeno es uno de los gases más empleados. El sistema soluto-solución alcanza el

equilibrio dinámico cuando se igualan las velocidades de adsorción y desorción en la interfase.

La estructura porosa de un sólido viene definida por una serie de parámetros, entre los que cabe destacar la superficie específica y el volumen de poros (Rodríguez-Mirasol J. y col., 1993). La superficie específica es un indicador clave de las propiedades de adsorción de un material poroso.

La determinación de la superficie específica de los carbones obtenidos se realizó mediante adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K aplicando la teoría de Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T) (Brunauer S. y col., 1938) en la que se mide el volumen de una monocapa de moléculas de nitrógeno que cubren una superficie ( $S_{B.E.T.}$ ,  $m^2/g$ ). Es el modelo más comúnmente empleado en la determinación de áreas totales (Cordero T., 2006).

El modelo de Langmuir para la adsorción sólido-líquido comprende 4 postulados:

1. La adsorción ocurre en zonas bien localizadas sobre la superficie.
2. Cada sitio sólo puede enlazar con una molécula de especie adsorbible.
3. La energía de adsorción (mide la fuerza de la interacción creada entre la superficie y las especies adsorbibles) es igual en todos los sitios.
4. No se produce interacción entre moléculas adsorbidas adyacentes.

La teoría B.E.T., basada en la desarrollada por Langmuir y extendida a la formación de multicapas, presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción (Orihuel Iranzo E., 1982).

Las premisas generales de la teoría B.E.T. son:

1. No existen sitios preferenciales de adsorción ya que todos los sitios tienen la misma energía superficial.
2. No se produce interacción lateral entre moléculas adsorbidas adyacentes.
3. Las fuerzas de condensación son activas durante la adsorción.

La ecuación de las isoterma B.E.T. es la siguiente:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{(V_m C)} + \left[ \frac{(C - 1)}{V_m C} \right] \frac{P}{P_0} \quad [2.5]$$

donde:

V = volumen de gas adsorbido (condiciones normales) a presión parcial P de adsorbato.

P<sub>0</sub> = presión de saturación de N<sub>2</sub> a 77 K.

V<sub>m</sub> = volumen de gas requerido para formar una monocapa.

C = constante relacionada con la energía de adsorción.

Representando P/P<sub>0</sub> frente a P/(V(P-P<sub>0</sub>)), y a partir de un ajuste lineal se obtienen la pendiente, (C-1)/V<sub>m</sub>C, y la ordenada en el origen, 1/V<sub>m</sub>C. De esta manera quedan determinados los valores de C y V<sub>m</sub>. El área de la superficie (S) de la muestra o área B.E.T (en m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>), se obtiene a partir

de la ecuación 2.6 (Attard G. y col., 1998), utilizando el valor previamente calculado de  $V_m$ , y tomando  $0.162 \text{ nm}^2$  como sección de la molécula de  $\text{N}_2$ .

$$S = \frac{V_m A N}{M} \quad [2.6]$$

donde:

A = número de Avogadro

M = volumen molar del gas

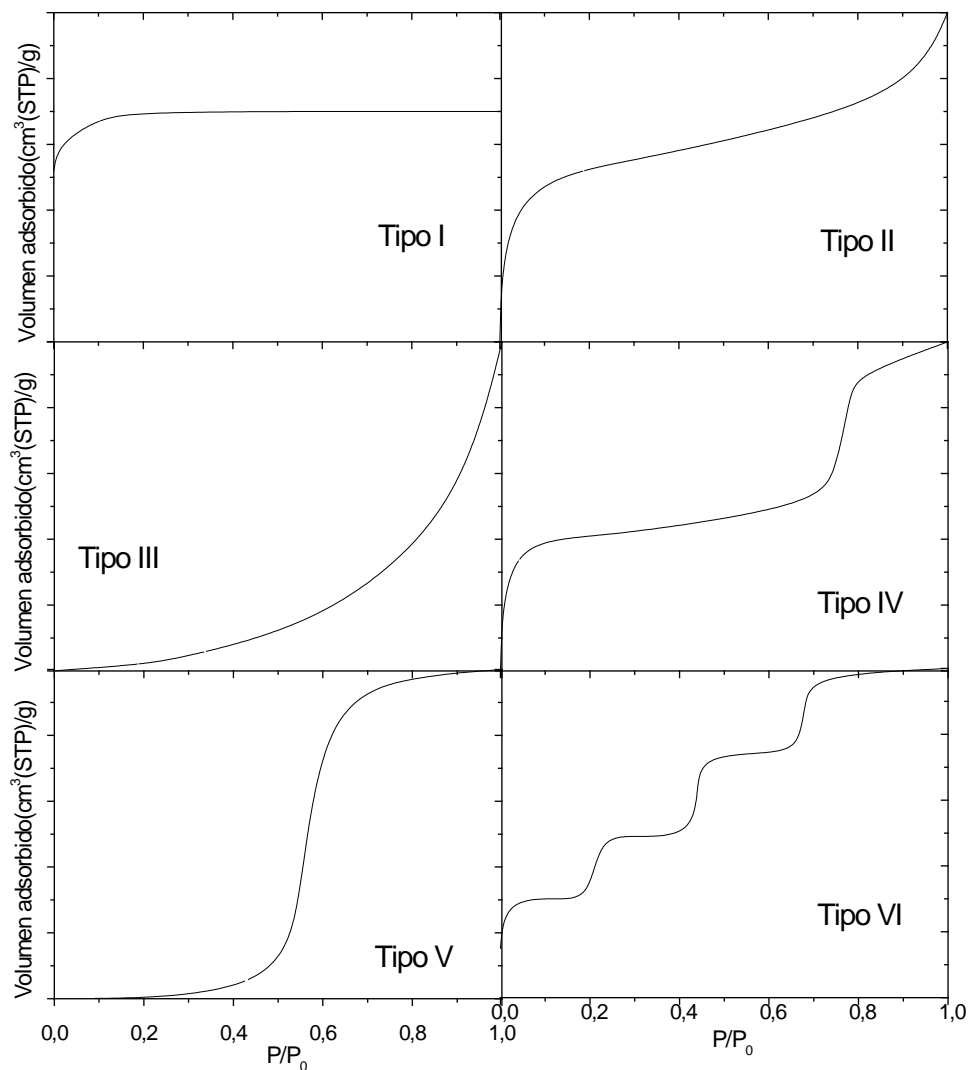
N = área ocupada por cada molécula de  $\text{N}_2$  adsorbida ( $0.162 \text{ nm}^2$ ).

El desarrollo de área superficial presenta una relación lineal con el grado de burn-off, que a su vez es función de diferentes factores tales como temperatura de activación, presión del gas y tiempo de activación (Cunliffe A. M. y col., 1999; Brady T. A. y col., 1996; San Miguel G. y col., 2001, 2003; Ogasawara S. y col., 1987). Generalmente, un incremento de la temperatura y del tiempo de activación produce un aumento de burn-off en el material debido al burn-out de las paredes de los microporos.

Una ecuación de isoterma de adsorción expresa la relación entre la cantidad de soluto adsorbida  $q$  (concentración en la fase sólida), con la cantidad de soluto en la fase fluida  $C_e$  en el equilibrio, a temperatura constante. Las isothermas de adsorción-desorción representan gráficamente la relación entre el volumen de moléculas adsorbidas frente a la presión relativa a temperatura constante. La presión relativa es la relación entre la presión de vapor de equilibrio y la presión de vapor de saturación del gas a la temperatura de trabajo (Thommes M. y col., 2006). Estos gráficos proporcionan información sobre la estructura

porosa de los catalizadores (área total y superficial del sólido, distribución y tamaño de poros).

Se distinguen seis tipos de isothermas (Sing K.S.W. y col., 1985) correspondientes a seis clases de sólidos diferentes (Figura 2.1). La clasificación de las isothermas está basada en las interacciones sólido-adsorbato, por lo que está relacionada con la distribución del tamaño de poros y el tamaño de la molécula absorbida.



**Figura 2.1:** Tipos de isothermas de adsorción (Sing K.S.W. y col., 1985).

A continuación se procede a explicar los distintos tipos de isothermas reflejados en la Figura 2.1 (Kruk M. y col., 2001):

Las isothermas Tipo I presentan una gran adsorción a bajas presiones relativas y una posterior estabilización. Este tipo de isothermas son indicativas de una adsorción en los microporos o adsorción monocapa

debido a las fuertes interacciones producidas entre adsorbente-adsorbato (incluso podría ser el caso de quimisorción). Corresponden a un sólido microporoso con un valor bajo de área externa, y microporos accesibles. Es característico de carbones activos. El llenado de microporos estrechos se produce a muy bajas presiones relativas sin contribución de poros de mayor tamaño ya que al comienzo de la gráfica se produce un incremento muy pronunciado en la rama de adsorción. Al aumentar el valor de la presión relativa la rama de adsorción se convierte en una meseta horizontal debido a que no se produce más llenado de poros, por lo que la cantidad de gas adsorbida no aumenta con la presión relativa. Cuando una isoterma Tipo I se estabiliza a presiones relativas cercanas a 0,1, el material analizado es exclusivamente microporoso. Para el caso contrario, cuando no se estabiliza a presiones relativas menores de 0,1, es indicativo de que la muestra presenta una elevada contribución de mesoporos, o incluso solamente mesoporos. Esta tendencia indica un grado de ensanchamiento de la distribución de tamaño de poro.

En muchos sólidos macroporosos la adsorción se produce vía formación de multicapa de tal manera que la cantidad de gas adsorbida aumenta proporcionalmente con la presión relativa, y a valores cercanos a la presión de saturación de vapor, la multicapa termina de formarse de manera muy abrupta. Este proceso de formación ilimitada de multicapa corresponde a isothermas de Tipo II y III. En ambos casos las ramas de adsorción y desorción de las isothermas coinciden, por lo que no se produce un ciclo de histéresis. Dependiendo de las propiedades superficiales del sólido, puede producirse un estado pronunciado de formación de monocapa (Tipo II) o la isoterma de adsorción puede presentar una forma convexa en todo el rango de presiones relativas

(Tipo III). Las isothermas Tipo II corresponden a un adsorbente no poroso o macroporoso, indicado por la mayor apertura del codo de la rama de adsorción. El punto en el que comienza la parte lineal (denominado B) indica el momento en el que se completa la adsorción monocapa y comienza la adsorción multicapa. Se produce una adsorción ilimitada monocapa-multicapa. Las isothermas Tipo III no son muy comunes. Indican una interacción débil entre adsorbente-adsorbato, y se producen cuando las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas son más fuertes que las interacciones entre la superficie del adsorbente y el adsorbato. Un ejemplo de este tipo de isothermas se produce durante la adsorción de moléculas de agua en materiales con superficies hidrofóbicas (Zhao X. S. y col., 2000).

La adsorción en sólidos mesoporosos se produce vía adsorción multicapa seguida de condensación capilar (isothermas Tipo IV y V). El proceso de adsorción comienza de manera similar al que sucede en los sólidos macroporosos, pero a mayores presiones la cantidad de gas adsorbida aumenta bruscamente debido a la condensación capilar producida en los mesoporos. Tras el llenado de poros la isoterma de adsorción se estabiliza. La condensación capilar y la evaporación capilar a menudo no tienen lugar a la misma presión; este cambio de fase de gas a líquido es el responsable de que ambas ramas no coincidan (Thommes M. y col., 2006), por lo que se produce un ciclo de histéresis. La diferencia entre las isothermas Tipo IV y V es similar a la encontrada en las isothermas Tipo II y III. La primera parte de la isoterma Tipo IV corresponde a la adsorción monocapa-multicapa. Las isothermas Tipo V no son muy comunes. Las isothermas Tipo VI presentan forma de escalones, los cuales dependen de la temperatura y del sistema. Indican adsorción multicapa en una



superficie uniforme no porosa. La altura de cada escalón indica la capacidad monocapa de cada capa adsorbida.

Mediante la gráfica de isothermas de adsorción es posible calcular el volumen de mesoporos y microporos. El volumen de microporo se obtiene extrapolando la parte lineal de la curva de adsorción hasta su intersección con el eje de ordenadas. El volumen de mesoporos se obtiene de la diferencia entre el volumen adsorbido correspondiente a  $P/P_0 = 0,95$  y el punto de corte correspondiente al valor de microporos previamente calculado. Los valores de área externa se obtuvieron mediante el método alfa-s (Carrott P. J. M. y col., 1987a, 1987b).

#### **2.2.4. Análisis químico superficial**

##### **2.2.4.1. Espectroscopia fotoelectrónica de Rayos X (XPS)**

Mediante esta técnica es posible conocer la composición química de la superficie de una muestra, identificando los elementos presentes (a excepción del hidrógeno) pudiendo, además, determinar el estado de oxidación de los mismos. En el presente trabajo se ha empleado XPS para calcular el porcentaje superficial y la forma en la que se encuentra el hierro (fase activa) sobre la superficie del catalizador.

##### **2.2.4.2. Desorción térmica programada en nitrógeno (TPD)**

La desorción térmica programada (DTP) es una técnica que mide los gases de salida de una muestra a la que se somete a un proceso de calentamiento. De este modo es posible determinar la composición química de la superficie del carbón activo al calentar la muestra en atmósfera de  $N_2$ , mediante la descomposición de los grupos oxigenados,

que evolucionan como CO y CO<sub>2</sub>. La desorción de los grupos oxigenados presentes en la superficie del carbón es función de la temperatura de calentamiento (Figueiredo J. L. y col., 1999).

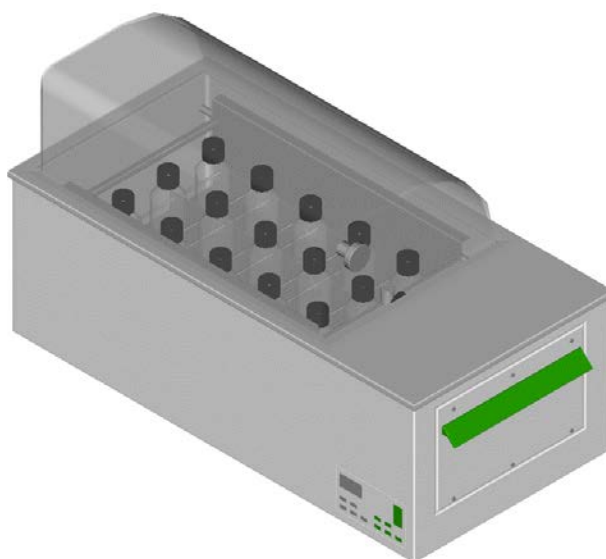
El equipo empleado para realizar estos análisis consta de un horno y una unidad de alimentación, regulación y control de gases, en cuyo interior se localiza un tubo de cuarzo de 4 mm de diámetro. Las muestras se depositaron sobre lana de cuarzo en el interior del tubo permitiendo el paso del gas. La temperatura se controla automáticamente, mediante un controlador que recibe la señal de un termopar en contacto con la muestra. El caudal de gas se regula mediante un controlador de flujo másico, Brooks modelo 5850 TR. Los ensayos realizaron sometiendo a las muestras a un gradiente térmico desde temperatura ambiente hasta 900 °C, con una velocidad de 10 °C.min<sup>-1</sup>, y un caudal de nitrógeno de 200 mL.min<sup>-1</sup> (c.n.). Los gases de salida atraviesan dos analizadores de infrarrojo cercano (Siemens, modelo Ultramat 22) mediante los cuales se determina la concentración de CO y CO<sub>2</sub> en el gas de salida.

### **2.3. Oxidación catalítica de fenol empleando catalizadores Fe/C.**

Una vez preparados los catalizadores de FeC, se estudió su capacidad catalítica en la eliminación de fenol en reactores tanque agitado y en reactor continuo.

Los experimentos en tanque agitado se realizaron en recipientes de vidrio de 100 mL. La mezcla en el interior de estos reactores se consigue utilizando un baño termostatzado, con agitación orbital, modelo Julabo SW22. La velocidad de agitación empleada fue de 200 rpm, el volumen de reacción 50 mL y el tiempo estudiado fue de 24 horas. Para medir la

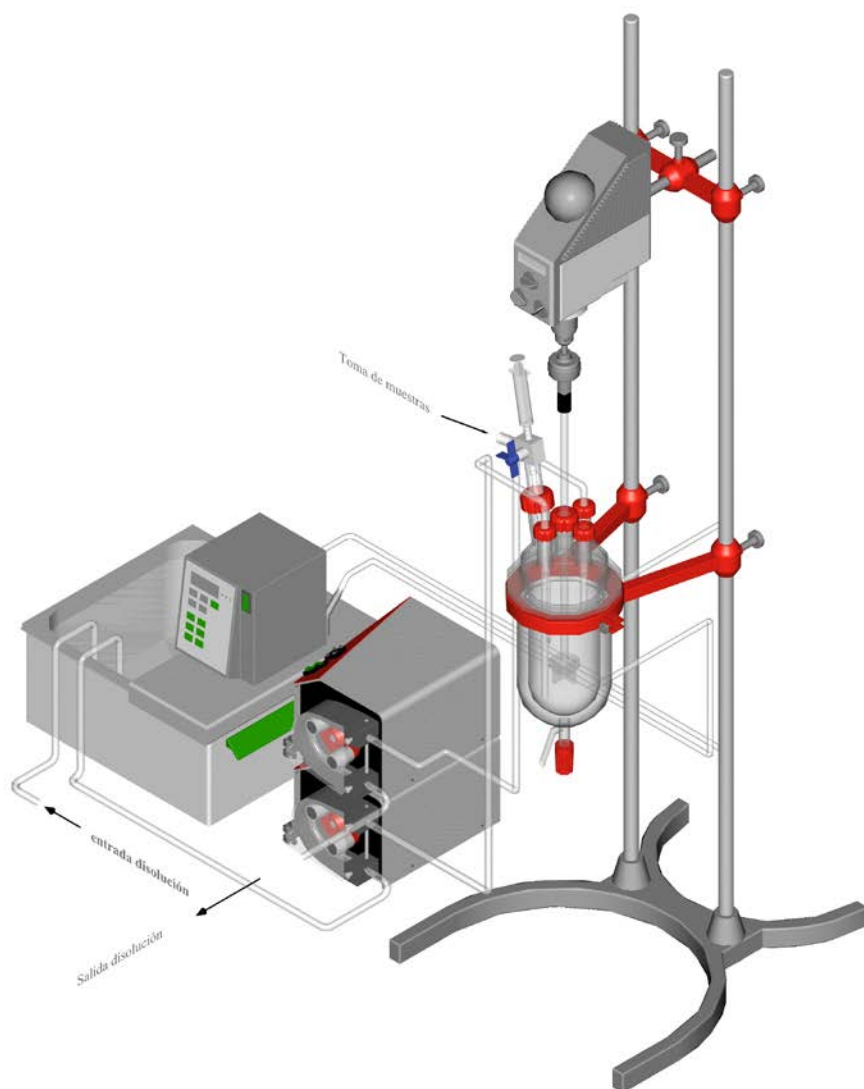
evolución del proceso se prepararon varios reactores, uno por cada tiempo de reacción estudiado. De esta manera se consiguió analizar inmediatamente cada una de las muestras de reacción. Se estudiaron temperaturas comprendidas entre 50 y 90 °C. La concentración inicial de CA fue 0,025g, de fenol 100 mg/L y la de  $\text{H}_2\text{O}_2$  500 mg/L, que se corresponde con la cantidad teórica estequiométrica de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para oxidar 100 mg/L fenol hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . Los experimentos se realizaron a pH 3, ajustando este valor mediante adición de HCl (Potter F. J. y col., 1993; Jones C. W. 1999). En la Figura 2.2 se muestra un esquema de esta instalación.



**Figura 2.2:** Instalación empleada en los experimentos en discontinuo.

Los experimentos en continuo se realizaron en un reactor de lecho fijo (slurry) de cuarzo. Es un reactor en flujo multifase en el que la fase líquida está bien mezclada, y en cuyo interior se sitúan las partículas del

catalizador, en nuestro caso en forma de polvo fino, uniformemente distribuidas. La agitación mecánica se realiza con una hélice situada en el interior del reactor. El reactor está ubicado en el interior de una camisa por la que circula silicona que permite mantener todas las conducciones a la temperatura fijada. El conjunto se sitúa en el interior de una caja en forma de rendija metálica como sistema de seguridad. El volumen de reacción fue 0,4 L y la temperatura de operación 50 °C. Al reactor se alimentó, en continuo, una disolución que contenía 100 mg/L de fenol y 500 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , correspondiente a la cantidad estequiométrica, a pH 3. El caudal empleado fue 100 mL/h y el tiempo de retención hidráulico 4 horas. La cantidad de catalizador añadida en el interior del reactor fue de 5 g/L. El volumen de reacción se controló mediante una bomba que succiona el líquido por encima de un cierto nivel. La alimentación del influente al reactor se realizó mediante una línea de flujo procedentes de una botella que contiene fenol y peróxido de hidrógeno en proporción estequiométrica. Para la puesta en marcha, se hizo pasar por el reactor la disolución de fenol con  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Cuando el sistema alcanzó el estado estacionario, se adicionó la cantidad necesaria de catalizador. Este momento marcó el inicio de la reacción. Los caudales fueron regulados por controladores de flujo másico electrónicos (FIC) marca Bronkhorst High-Tech B.V. El efluente atraviesa un filtro de salida para evitar la pérdida del catalizador. En la Figura 2.3 se presenta un esquema de la instalación.



**Figura 2.3:** Reactor tanque para experimentación en continuo.

Se estudió además la posibilidad de regeneración de los CA para aumentar su tiempo de vida útil. Los carbones se lavaron con NaOH (6 N) bajo agitación a 200 rpm durante 2,5 horas a 90 °C, seguido de baño en ultrasonidos durante 0,5 horas.

### **2.3.1. Seguimiento de las reacciones de oxidación con catalizadores Fe/C.**

A continuación se describen los métodos empleados en los experimentos de oxidación de fenol con  $\text{H}_2\text{O}_2$  empleando catalizadores Fe/CA.

#### **2.3.1.1. Medida de la concentración de $\text{H}_2\text{O}_2$**

Se midió la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  mediante el método colorimétrico estándar de oxisulfato de titanio (Eisenberg G. M., 1943). El oxisulfato de titanio reacciona con el  $\text{H}_2\text{O}_2$  presente en disolución formándose un peroxocomplejo de color amarillo, cuyo máximo de absorbancia se encuentra en torno a 410 nm. La medida puede verse alterada en el caso de muestras con un alto color amarillo de fondo, en cuyo caso es preciso realizar un blanco previo. El procedimiento seguido para determinar la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ha sido el siguiente:

4,5 mL  $\text{H}_2\text{O}$  mQ + 0,5 mL muestra + 0,5 mL disolución  $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$

Se utilizó un espectofotómetro UV-Vis. La relación obtenida entre la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en disolución viene dada por la siguiente recta de calibrado obtenida a partir de patrones internos (Ecuación 2.7), válida hasta concentraciones de 1000 mg/L de  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} \text{ (mg/L)} = 509,24 \cdot \text{Abs (410 nm)} \quad [2.7]$$

donde  $r^2 = 0,999$

### 2.3.1.2. Medida de la concentración de Fe

Se midió la concentración de Fe en disolución para cuantificar la lixiviación de la fase activa del catalizador. Se utilizó el método colorimétrico de la o-fenantrolina (0,25 % en peso en una disolución 0,1 M de HCl) (Sandell E. B., 1959). Este compuesto se acompleja con el Fe (II) formándose ferroína, complejo estable de color rojo, que presenta un máximo de absorbancia en torno a 510 nm.

Para determinar la concentración de Fe total en disolución se añade previamente cloruro de hidroxilamina (10 % en peso), que reduce el Fe(III) a Fe(II) en pocos minutos. Es necesario realizar un blanco debido a que los intermedios de reacción pueden presentar absorbancia en un rango cercano a esa longitud de onda, por lo que se pueden solapar las medidas realizadas.

La diferencia entre ambos valores corresponde a la concentración de Fe total (Ecuación 2.8). La metodología empleada ha sido la siguiente:

#### Blanco:

4 mL de muestra + 0,5 mL de H<sub>2</sub>O + 0,5 mL de 1,10 fenantrolina

#### Fe:

4mLde muestra + 0,5 mL de hidroxilamina + 0,5 mL de 1,10  
fenantrolina

$$[\text{Fe}_{\text{total}}] = [\text{Fe}] - [\text{Blanco}] \quad [2.8]$$

La concentración de  $Fe_{total}$  en disolución a 510 nm viene dada por la siguiente recta de calibrado (Ecuación 2.9), obtenida a partir de patrones internos, válida hasta concentraciones de Fe de 10 mg/L:

$$C_{Fe_{total}} \text{ (mg/L)} = 6,154 \cdot \text{Abs (510 nm)} \quad [2.9]$$

donde  $r^2$ : 0,996

#### 2.3.1.3. Medida de la concentración de fenol e intermedios aromáticos de reacción

Las concentraciones de fenol, catecol, hidroquinona, p-benzoquinona y resorcinol se determinaron mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), empleando una columna C-18 (Krompack) como fase estacionaria y 1 mL/min de disolución 4 mM de  $H_2SO_4$  como fase móvil y un detector diodo array. La temperatura de la columna fue de 50 °C.

En los cromatogramas obtenidos aparecen, para tiempos de retención inferiores a 5 minutos, los picos correspondientes al peróxido de hidrógeno y a ácidos orgánicos, que han sido cuantificados mediante otras técnicas analíticas.

#### 2.3.1.4. Medida de la concentración de los ácidos orgánicos

Los ácidos orgánicos de cadena corta se han determinado mediante un cromatógrafo iónico utilizando un columna modelo Metrosep A Supp 5 como fase estacionaria y 0,7 mL/min de una disolución tampón  $NaHCO_3$  /  $Na_2CO_3$  con concentraciones 1,0 mM / 3,2 mM respectivamente, como



fase móvil. Los compuestos se detectan mediante medidas de conductividad.

#### 2.3.1.5. Determinación del carbono orgánico total

La concentración de carbono orgánico total en las muestras de reacción se determinó mediante un analizador de carbono orgánico total COT-Vcsh, Shimadzu. Con este analizador se determina la concentración de  $C_{TOTAL}$  y la de  $C_{INORGÁNICO}$ , calculando por diferencia el  $C_{ORGÁNICO\ TOTAL}$ . Para la determinación del  $C_{TOTAL}$  la muestra a analizar se oxida con aire a una temperatura de 680 °C en un reactor de cuarzo relleno de esferas de catalizador de platino soportado sobre alúmina (Platinum ST catalyst, support 5/64" Alumina Ball). El  $CO_2$  formado se cuantifica en un detector infrarrojo. Para la determinación del  $C_{INORGÁNICO}$ , se inyecta una nueva porción de muestra a un depósito en el cual se acidifica con ácido fosfórico (25 % en peso). En estas condiciones, el carbono inorgánico, que se debe a la presencia de carbonatos o bicarbonatos, se desprende en forma de  $CO_2$  y se cuantifica mediante un detector de infrarrojo.

#### 2.4. Reactivos utilizados

Los productos empleados para la realización del presente trabajo se exponen a continuación:

- Ácido clorhídrico, HCl, 37 %, Panreac.
- Ácido fórmico (ácido metanoico),  $CH_2O_2$ , 95 %, Sigma-Aldrich.

- Ácido fumárico (ácido cis-butenodioico),  $C_4H_4O_4$ , 99+, Sigma-Aldrich.
- Ácido maleico (ácido cis-butenodioico),  $C_4H_4O_4$ , 99+, Sigma-Aldrich.
- Ácido malónico (ácido propanodioico),  $C_3H_4O_4$ , Sigma-Aldrich.
- Ácido oxálico dihidratado (ácido etanodioico),  $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ , >99,5 %, Fluka.
- Ácido sulfúrico,  $H_2SO_4$ , 96 %, Panreac.
- p-Benzoquinona (1,4 benzoquinona),  $C_6H_4O_2$ , >99 %, Sigma-Aldrich.
- Bicarbonato sódico,  $NaHCO_3$ , 99,7 %, Merck.
- Carbón activo, Chemviron.
- Carbón activo, Merck
- Carbonato sódico anhidro,  $Na_2CO_3$ , 99,8 %, Panreac
- Catecol (1,2 dihidroxibenceno),  $C_6H_4(OH)_2$ , 99 %, Sigma-Aldrich.
- Clorhidrato de hidroxilamina,  $H_3NO \cdot HCl$ , 99+%, Fluka.
- o-Fenantrolina monohidrato, 99+%, Fluka.
- Fenol (hidroxibenceno),  $C_6H_5OH$ , 99+%, Sigma-Aldrich.
- Hidroquinona (1,4 dihidroxibenceno),  $C_6H_4(OH)_2$ , 99+%, Sigma-Aldrich.
- Hidróxido sódico,  $Na(OH)$ , 98+%, Panreac.
- Peroxido de hidrógeno,  $H_2O_2$ , 30% w/w. Riedel-deHaën.
- Sulfato de titanio (IV) ( $Ti(SO_4)_2$ ), Riedel-deHaën.
- Tricloruro de hierro hexahidratado,  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , 98 %, Panreac.

### **3. OBTENCIÓN DE CARBONES ACTIVOS MEDIANTE ACTIVACIÓN FÍSICA.**



### **3. OBTENCIÓN DE CARBONES ACTIVOS MEDIANTE ACTIVACIÓN FÍSICA.**

El objetivo del presente capítulo es la obtención de carbones activos con un elevado desarrollo de mesoporosidad a partir de lignina. Para ello se han utilizado dos tipos de lignina como precursor: lignina kraft (LK) y lignina a la sosa (LP). En el apartado Materiales y Métodos se han detallado las características más relevantes de las ligninas empleadas, siendo la principal diferencia entre una y otra el elevado contenido en cenizas de la primera. Los carbones activos se han preparado mediante activación física empleado  $\text{CO}_2$  como agente gasificante utilizando diferentes tipos de procedimientos.

El procedimiento convencional para la preparación de carbón activo mediante activación física comprende dos etapas: carbonización y gasificación, previamente explicadas en el apartado Introducción.

La activación física se inicia con la etapa de carbonización, de modo que se logre la deshidratación y la desvolatilización del precursor carbonoso de forma controlada, obteniéndose un carbonizado con elevado porcentaje en carbono y una estructura porosa incipiente inicial. Durante esta etapa se eliminan la mayoría de los heteroátomos presentes en la muestra (principalmente hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y trazas de azufre) en forma gaseosa por descomposición pirolítica. Los átomos libres de carbono elemental se agrupan en formaciones cristalográficas organizadas conocidas como cristales grafiticos elementales. Estos microcristales se ordenan de manera irregular en la estructura, por lo que se generan espacios libres que se llenan o bloquean por carbono desorganizado, alquitranes y otros residuos de la descomposición

pirolítica del material celulósico. Por este motivo los carbones obtenidos mediante carbonización presentan una capacidad de adsorción pequeña, que es posible aumentar mediante una etapa de gasificación parcial.

La segunda etapa de la activación física es la gasificación consistente en calentar el carbonizado obtenido en la primera etapa en presencia de un agente activante que actúe como oxidante, que suele ser  $\text{CO}_2$  y/o  $\text{H}_2\text{O}_{\text{vapor}}$ . El agente activante reacciona con los átomos de carbono del carbonizado, de forma que se produce un quemado selectivo que va horadando progresivamente al carbonizado, generando poros y aumentando la porosidad. Al tratarse de una reacción endotérmica es importante generar una temperatura constante, comprendida normalmente entre 800 y 1000 °C. La activación propiamente dicha puede ser un proceso totalmente independiente de la carbonización o llevarse a cabo a continuación de ésta. Si la activación física se realiza por gasificación parcial con el agente activante, en condiciones de presión y temperatura tales que el control del proceso sea la etapa química, resulta un sólido que presenta un elevado desarrollo de estructura porosa y superficial. Si por el contrario el proceso estuviese controlado por la difusión podría producirse la gasificación en la superficie externa, de fuera hacia dentro sin aumentar la porosidad (Rodríguez-Mirasol J. y col., 1993).

En el presente trabajo se ha estudiado cómo influyen diferentes variables tales como porcentaje en cenizas, tiempos y temperaturas de carbonización y activación, entre otras, en la obtención de carbones activos mesoporosos. A continuación se detalla la caracterización de las ligninas empleadas como precursores para la preparación de carbón activo.

### **3.1. Caracterización de los precursores.**

La principal diferencia entre las ligninas empleadas en este trabajo como precursores carbonosos para la preparación de carbón activo es el porcentaje de cenizas que presentan, siendo prácticamente nulo en el caso de la lignina a la sosa y alrededor del 19 % en el caso de la lignina kraft, tal como se puede observar en la Tabla 3.1. Estos porcentajes influyen tanto en la selección del procedimiento de preparación como en las características de los carbones activos obtenidos. Al someter a la lignina libre de cenizas a un tratamiento térmico, este material adopta una fase plástica en la que se generan gases que permanecen ocluidos en su estructura produciendo hinchamientos y fusiones parciales que dificultan la formación de porosidad. En cambio, en el caso de lignina con cenizas, durante los tratamientos térmicos la materia inorgánica de la lignina actúa como esqueleto soportando la estructura del carbón. Por este motivo si las ligninas no contienen materia inorgánica, o este porcentaje es demasiado bajo, se producirán fusiones parciales e hinchamientos durante dichos tratamientos térmicos. Si por el contrario, las ligninas contienen un porcentaje demasiado alto en cenizas, no se producirán fusiones parciales ni hinchamientos durante el calentamiento. En las zonas ocupadas por estas cenizas no se producirá quemado del carbón, por lo que, en general, se obtienen carbones activos con menor porcentaje de porosidad. Algunos autores han obtenido carbones activos mesoporosos de elevada área específica al rebajar el contenido de cenizas de la lignina hasta un 6 – 8 % antes de activarlas (Rodríguez-Mirasol J. y col, 1992).

Se han caracterizado las ligninas empleadas como precursores de carbón activo mediante análisis inmediato (Tabla 3.1) y análisis elemental (Tabla 3.2). Mediante análisis inmediato se ha determinado el porcentaje

de volátiles, cenizas y carbono fijo que contienen las ligninas. Estos valores se han referido en base seca. La diferencia más significativa entre ambas ligninas, como ya se ha comentado, es el contenido en cenizas, alrededor de un 20 % en la lignina kraft y un 1 % en la lignina a la sosa, diferencia que va a condicionar el método de preparación de carbón activo en cada caso. El porcentaje de carbono fijo es similar en ambas muestras, que corresponde aproximadamente a un tercio de la masa total de las ligninas. La lignina kraft contiene un porcentaje en volátiles casi del 50 %, valor inferior al contenido en volátiles de la lignina a la sosa. Los volátiles son la fracción de la lignina que se eliminará mayoritariamente durante el proceso de carbonización inicial.

Mediante análisis elemental se ha determinado porcentualmente el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre de las ligninas. El valor de oxígeno se obtiene por diferencia, tal y como se indica al pie de la Tabla 3.2. Se observa que ambas ligninas contienen mayoritariamente carbono, lo que las hace unos excelentes precursores de carbón activo. La lignina a la sosa contiene un 10 % más de carbono que la lignina kraft, así como un mayor contenido en heteroátomos, a excepción del azufre. La lignina a la sosa también se la denomina lignina libre de azufre, y como se puede observar en la Tabla 3.2, este contenido es inferior al 0,5 %.



**Tabla 3.1:** Análisis inmediato de las muestras de partida en base seca

Muestra	Porcentaje en base seca (% d.b.*)		
	Volátiles	Cenizas	Carbono fijo
LK	48,2	19,6	32,2
LP	61,2	1,3	37,5

\*d.b. = dry base

**Tabla 3.2:** Análisis elemental de las muestras de partida en base seca

Muestra	Porcentaje en base seca (% d.b.)				
	C	H	N	S	O <sup>#</sup>
LK	52,29	4,99	0,14	1,27	21,71
LP	62,73	6,27	1,20	0,35	28,15

<sup>#</sup> Calculado por diferencia: %O = (100 - (%C + %H + %N + %S + cenizas))

La composición porcentual de las cenizas contenidas en cada tipo de lignina (Tabla 3.3) se analizó mediante fluorescencia de rayos-X por reflexión total (TXRF) y mediante espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP- MS). En el apartado Materiales y Métodos se describen ambas técnicas. Mediante TXRF se cuantificaron los elementos comprendidos entre el Si (Z=14) y el U (Z=92) presentes en las cenizas de las ligninas. Mediante ICP-MS se cuantificaron los elementos Si y Na presentes en las mismas. La lignina kraft contiene Na como elemento mayoritario, debido al proceso de producción de la pasta kraft, de cuyas leñas se precipita la lignina kraft. Se observa además una importante cantidad de S, ya que en el procedimiento de precipitación kraft las leñas negras contienen sulfato de sodio. Se han detectado además P, K, Ca, Mn, Fe y Si como elementos minoritarios.

La lignina a la sosa contiene Na y Si como elementos mayoritarios, y P, S, K, Ca y Fe como elementos minoritarios. No obstante, debido a que la lignina a la sosa presenta un porcentaje tan bajo en cenizas, la composición de las mismas apenas va a tener influencia en el desarrollo de porosidad durante los tratamientos térmicos de la lignina.

Mediante TXRF se ha detectado presencia de Ti, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr y Pb en ambas ligninas, sin embargo no se han incluido estos valores ya que sus concentraciones son muy bajas. El sodio presente en la materia inorgánica de la lignina juega un papel importante en el desarrollo de porosidad durante el proceso de obtención de CA ya que este elemento es un conocido catalizador de la reacción de gasificación (Marquez-Montesinos F. y col., 2002)

**Tabla 3.3:** Caracterización mediante fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF) y mediante ICP-MS de la materia inorgánica contenida en las ligninas.

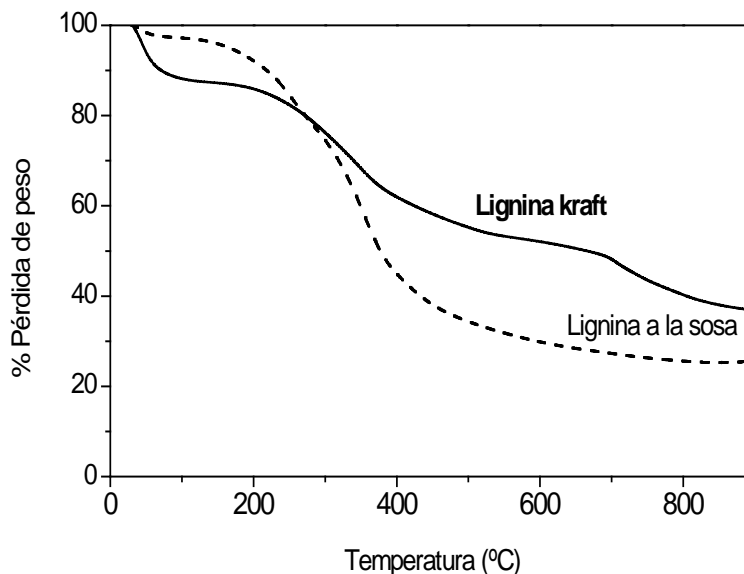
Técnica	Elemento	LK (µg/g)	%peso LK	LP (µg/g)	%peso LP
TXRF	P	1652,3	0,47	28,3	0,01
	S	33524,8	9,50	291,7	0,06
	K	6417,5	1,82	150,9	0,03
	Ca	457,0	0,13	86,2	0,02
	Mn	174,2	0,05	2,2	0,00
	Fe	100,0	0,03	100,0	0,02
ICP-MS	Si	1084,2	0,31	255538,9	54,34
	Na	309518,3	87,70	214091,1	45,52

La evolución del proceso de pirolisis de ambos sustratos se analizó a partir de análisis termogravimétricos en atmósfera de N<sub>2</sub>. En la Figura 3.1 se representan las curvas de pérdida de peso de las ligninas kraft y a la sosa frente a la temperatura. Se observa que la degradación de ambas ligninas se produce en un amplio intervalo de temperatura. La pérdida inicial de peso (hasta alrededor de 100 °C) en ambas muestras corresponde a la eliminación del agua de hidratación y de moléculas fisisorbidas en la superficie del material. Durante el calentamiento posterior se produce una vitrificación y deshidratación de las muestras y, finalmente, se rompen los puentes  $\beta$ -O-4 de los biopolímeros que constituyen la lignina formándose moléculas menores de monómeros y oligómeros, que constituye el 30-50 % de la masa de los productos de pirólisis (Suhas y col., 2007, Várhegyi G. y col., 1997). La lignina comienza a licuar formando una fase plástica en la que se libera una gran cantidad de gases, por lo que el material carbonoso se convierte en una espuma vítrea solidificada. Al aumentar la temperatura se produce la condensación del material, promoviéndose la formación de la estructura amorfa.

En el termograma correspondiente a la lignina kraft se observa un progresivo descenso a partir de 250 °C, lo que indica que se produce una progresiva pérdida de masa debido a la eliminación de los volátiles de la muestra. A temperaturas superiores a 700 °C la pendiente de la curva se suaviza, pudiéndose considerar que a partir de dicha temperatura el proceso pirolítico ha finalizado.

La descomposición térmica de la lignina a la sosa comienza a una temperatura inferior. En el intervalo comprendido entre 200 y 400 °C se produce la mayor pérdida de peso, ya que se elimina la mayor parte de la

materia volátil. Como este producto apenas contiene materia inorgánica, la pérdida de peso es mayor que en el caso de la lignina kraft.



**Figura 3.1:** Curvas termogravimétricas de LK y LP realizada en atmósfera de  $N_2$ .

### 3.2. Etapas seguidas en la obtención de carbón activo.

Una vez conocidas las características más relevantes de las ligninas empleadas como precursores de CA, se procede a detallar las diferentes etapas y procedimientos empleados para la obtención de CA mesoporosos mediante activación en atmósfera de  $CO_2$ :

- Lignina a la sosa (sin cenizas):
  - Procedimiento 1: Carbonización + Activación con  $CO_2$
  - Procedimiento 2: Activación directa con  $CO_2$

- Lignina kraft (En este caso el objetivo es reducir el contenido en cenizas de la lignina antes de la activación):
  - Procedimiento 1: Carbonización + Lixiviación + Activación con CO<sub>2</sub>
  - Procedimiento 2: Precarbonización + Lixiviación + Carbonización + Activación con CO<sub>2</sub>

### **3.2.1. Obtención de carbón activo a partir de lignina a la sosa.**

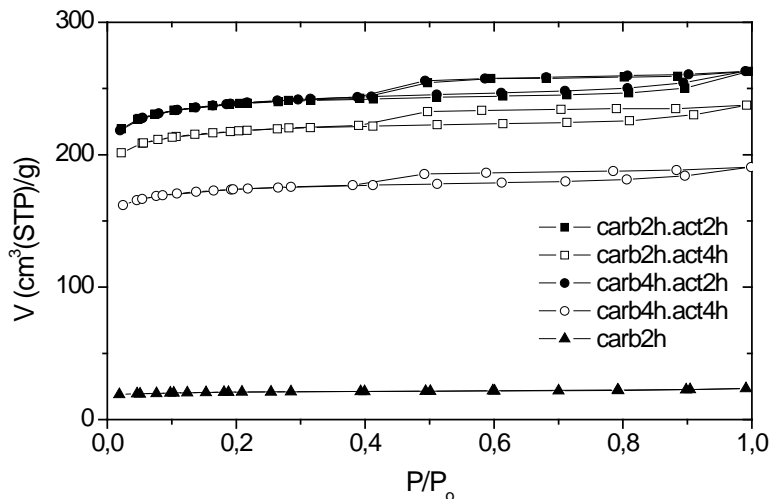
#### Procedimiento 1: Carbonización + activación

La lignina a la sosa se carbonizó a 550 °C (temperatura a la cual ya se han liberado la mayor parte de volátiles de esta lignina, ver Figura 3.1) durante 2 y 4 horas, obteniéndose carbonizados con rendimientos aproximados del 40 y 38 % respectivamente. Estos carbonizados presentan un contenido en cenizas en torno al 4 %, debido a que durante la carbonización se produce la pérdida de los volátiles presentes en la lignina, pero la materia inorgánica permanece constante. A continuación se activaron los carbonizados en atmósfera de CO<sub>2</sub> durante tiempos comprendidos entre 2 y 4 horas y temperatura de 800 °C. El rendimiento global del proceso (incluyendo las etapas de carbonización y gasificación) es de 17 y 13 % para las muestras carbonizadas durante 2 horas y activadas durante 2 y 4 horas respectivamente y de 15 y 10 % para las muestras carbonizadas durante 4 horas y activadas durante 2 y 4 horas respectivamente. En la Tabla 3.4 se muestran los valores de burn-off y los parámetros característicos de la estructura porosa de los CA obtenidos. En la Figura 3.2 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de los carbones activos obtenidos. A modo de

comparación se ha presentado un carbonizado del cual se ha partido para la preparación de los carbones.

**Tabla 3.4:** Valores de burn-off y parámetros estructurales obtenidos de las isotermas de N<sub>2</sub> de las muestras preparadas mediante carbonización y activación.

CA	B-off (d.b.)	A <sub>B.E.T.</sub> (m <sup>2</sup> /g)	A <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>mi</sub> (cc/g)	V <sub>me</sub> (cc/g)
Carb2h.act2h	59	817	6	0,394	0,012
Carb2h.act4h	67	744	7	0,356	0,011
Carb4h.act2h	62	795	8	0,382	0,011
Carb4h.act4h	70	566	7	0,283	0,012



**Figura 3.2:** Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de los CA obtenidos a partir de lignina a la sosa.

Tal y como se observa en la Figura 3.2, el carbonizado adsorbe cantidades muy bajas de N<sub>2</sub>, lo que indica la presencia de una estructura

porosa muy poco desarrollada, y pone de manifiesto la necesidad de una etapa de gasificación para aumentar el desarrollo poroso. En la Figura 3.2 puede verse cómo el proceso de gasificación aumenta de forma notable la cantidad de  $N_2$  adsorbido como consecuencia del desarrollo de estructura porosa de los gasificados.

Las isothermas de los carbones activos obtenidos son de Tipo I características de materiales esencialmente microporosos, tal y como indica que la mayor parte del  $N_2$  se adsorbe a bajas presiones relativas. La cantidad de mesoporos es baja para todos los carbones activos obtenidos ya que la pendiente de las isothermas a presiones relativas medias-altas es casi nula y los ciclos de histéresis presentan áreas bajas. Comparando las isothermas de los carbones activos se observa que el carbón Carb2h.act2h (carbonizado durante 2 h y activado durante 2 h) presenta una estructura porosa similar a la del carbón Carb4h.act2h (carbonizado durante 4 h y activado durante 2 h). Por lo tanto para tiempos de activación de 2 h, el aumento del tiempo de carbonización no produce ningún efecto sobre el desarrollo de la estructura porosa del material. Esta diferencia de tiempo tampoco parece tener un efecto significativo en el desarrollo de mesoporosidad. Los carbones que han sido activados durante 2 horas presentan valores de área BET y desarrollo de microporos superiores con respecto a los carbones que han sido activados durante 4 horas. Por lo tanto el tiempo de activación parece tener una influencia negativa en el desarrollo de microporosidad. El desarrollo de mesoporosidad tan bajo en los carbones puede ser debido al contenido en cenizas del precursor (alrededor del 1,3 %), el cual es inferior al contenido óptimo en cenizas (6-8 %) para obtener CA mesoporoso a partir de lignina (Rodríguez-Mirasol J. y col., 1992). Por este motivo, durante los tratamientos térmicos se generan fusiones

parciales del material y desprendimiento de gases que generan hinchamientos en el mismo, tal y como se ha explicado anteriormente.

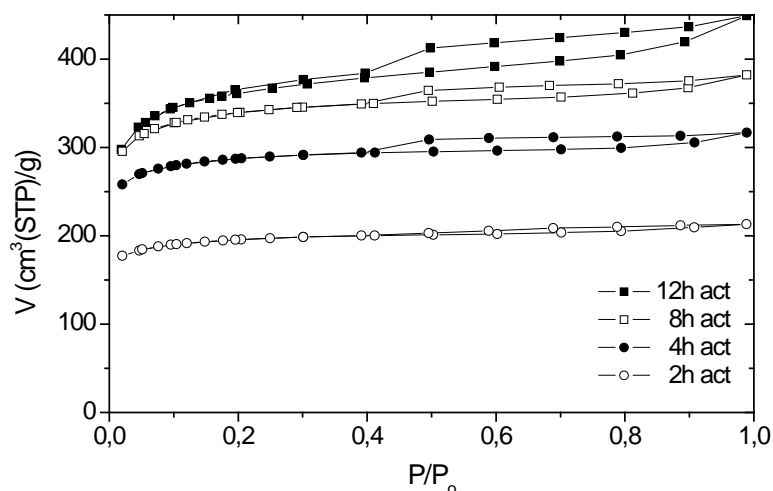
#### Procedimiento 2: Activación directa

Se ha estudiado la viabilidad de activar directamente el precursor de carbón activo sin necesidad de recurrir a una etapa previa de carbonización. La activación directa de la lignina se ha llevado a cabo mediante gasificación en atmósfera de CO<sub>2</sub> a una temperatura de 800 °C durante un intervalo de tiempo comprendido entre 2 y 16 horas. En la Tabla 3.5 se muestran los valores de burn-off y los parámetros característicos de la estructura porosa de los carbones activos preparados durante tiempos de 2, 4, 8, y 12 h a partir de lignina a la sosa. En la Figura 3.3 se muestran las isotermas obtenidas. No se representan las isotermas de las muestras activadas durante tiempos superiores a 12 h debido a que para estos tiempos de activación se produce un quemado prácticamente completo de la lignina.

**Tabla 3.5:** Valores de burn-off y parámetros estructurales obtenidos de las isotermas de N<sub>2</sub> de los carbones activos preparados mediante activación directa.

CA	B-off (d.b.)	A <sub>B.E.T.</sub> (m <sup>2</sup> / g)	A <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> / g)	V <sub>mi</sub> (cc/g)	V <sub>me</sub> (cc/g)
act2h	69	728	8	0,280	0,011
act4h	75	953	10	0,471	0,012
act8h	79	1160	23	0,562	0,041
act12h	83	1225	69	0,603	0,090





**Figura 3.3:** Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K de CA preparados mediante activación directa de lignina a la sosa.

De nuevo las isotermas obtenidas son de Tipo I, por lo que los carbones activos son esencialmente microporosos, ya que la mayor parte del  $N_2$  se adsorbe a bajas presiones relativas. La pendiente de las isotermas a presiones relativas medias-altas y el área que encierran los ciclos de histéresis indican la cantidad de mesoporos del material. En las isotermas se observa una tendencia en la secuencia de preparación de carbones activos. Al aumentar el tiempo de activación, la pendiente de las isotermas a presiones relativas medias-altas va siendo cada vez más pronunciada, y además el ciclo de histéresis de las mismas se va haciendo cada vez mayor. Esto indica que al aumentar el tiempo de activación se produce mayor desarrollo de mesoporosidad en los carbones activos. Por otro lado se observa que con el aumento del tiempo de activación el volumen de  $N_2$  adsorbido es mayor, por lo que el área BET va creciendo. El codo de las isotermas se va abriendo a mayores

tiempos de activación, por lo que los carbones presentan distribución más amplia de tamaño de microporos. El mayor desarrollo de porosidad de las muestras se produce para tiempos de activación comprendidos entre 4 y 12 horas, obteniéndose los carbones activos con mayor superficie específica para tiempos de activación de 12 horas.

Al comparar los dos procedimientos de preparación de carbones activos anteriormente descritos se observa que los carbones activos preparados mediante activación directa de lignina a la sosa con CO<sub>2</sub> (procedimiento 2) presentaron valores más altos de área BET y mayor desarrollo de microporosidad que los CA preparados mediante carbonización y activación de la lignina a la sosa (procedimiento 1). Se ha observado que durante la etapa de carbonización se produce una fuerte compactación de la lignina a la sosa además de una fuerte adhesión sobre las paredes del reactor, por lo que la eliminación de dicha etapa facilita la recogida de las muestras.

A la vista del análisis textural de las muestras obtenidas, hay que tener en cuenta que los carbones preparados a partir de lignina a la sosa no son recomendables para su empleo en tratamientos de efluentes líquidos debido a que presentan una proporción muy baja de mesoporos. Sin embargo sí podrían tener aplicaciones en tratamientos de efluentes gaseosos.

### **3.2.2. Obtención de carbón activo a partir de lignina kraft**

Se han estudiado las condiciones óptimas de preparación de CA con alto porcentaje en mesoporos a partir de lignina kraft, prestando especial atención a la influencia de las variables tiempo y temperatura de las etapas de carbonización y de activación, así como a la proporción en cenizas del material antes de su carbonización o activación.

Como ya se ha comentado, la materia inorgánica de la lignina actúa como esqueleto soportando la estructura del carbón, y evita fenómenos de hinchamiento durante tratamientos térmicos. En este caso la lignina kraft presenta una alta proporción de cenizas (19 %), superior al valor considerado óptimo (6-8 % antes de someter el material a activación) para la obtención de CA con mayor grado de mesoporosidad (Rodríguez-Mirasol J. y col., 1992), por lo que se pierde superficie específica. La porosidad de los carbones se genera al quemar carbono, y en las zonas donde hay cenizas no se produce porosidad. Por lo tanto es necesario rebajar este valor de cenizas antes de activar las muestras. Las cenizas de la lignina se rebajan mediante lavado con ácido y posterior neutralización con agua destilada. En este estudio se ha utilizado como ácido el ácido sulfúrico. En medio ácido los cationes metálicos de los precipitados cambian su estado de oxidación pasando a disolución acuosa pudiendo lixivarse fácilmente. El contenido en cenizas se puede rebajar de dos formas diferentes:

1. Lavado de la lignina con ácido sulfúrico seguido de neutralización con agua destilada y filtración. Sin embargo, durante el filtrado en medio ácido se produce una fuerte compactación de la lignina, por lo que se ralentiza mucho el

proceso. Por este motivo, aunque esta etapa es viable, no se ha seguido este procedimiento en el presente capítulo.

2. Carbonización de la lignina y posterior lavado con ácido y neutralización con agua destilada (Rodríguez-Mirasol J. y col., 1992). En el presente capítulo se ha rebajado el contenido en cenizas de la lignina mediante este procedimiento debido a que resulta más rápido y cómodo.

En la etapa de lixiviación se rebaja el contenido en materia inorgánica del carbonizado y se produce una limpieza de los poros al eliminar los restos de alquitranes y otras impurezas que quedan tras el proceso de carbonizado.

La nomenclatura empleada para los CA obtenidos es la siguiente:  
LK[n][P][T],X% , siendo:

LK[n][P][T],X%		Ej.: LK3A800,12%
LK	Lignina Kraft	Lignina Kraft
n	Tiempo de activación expresado en horas	3 h
P	Procedimiento de activación: <ul style="list-style-type: none"> <li>- A (Activación tras la etapa de carbonización a 2h, 550 °C)</li> <li>- P (Activación tras la etapa de precarbonización a 2 h, 350 °C)</li> </ul>	Activación tras etapa de Carbonización
T	Temperatura de activación, en °C	800 °C
X %	Porcentaje de materia inorgánica tras la lixiviación	12 % de materia inorgánica

### Preparación de los carbones activos a partir de lignina kraft.

Como se ha comentado, los carbones se prepararon rebajando la concentración de cenizas antes del proceso de activación. A continuación se explican los pasos realizados en la preparación de los mismos.

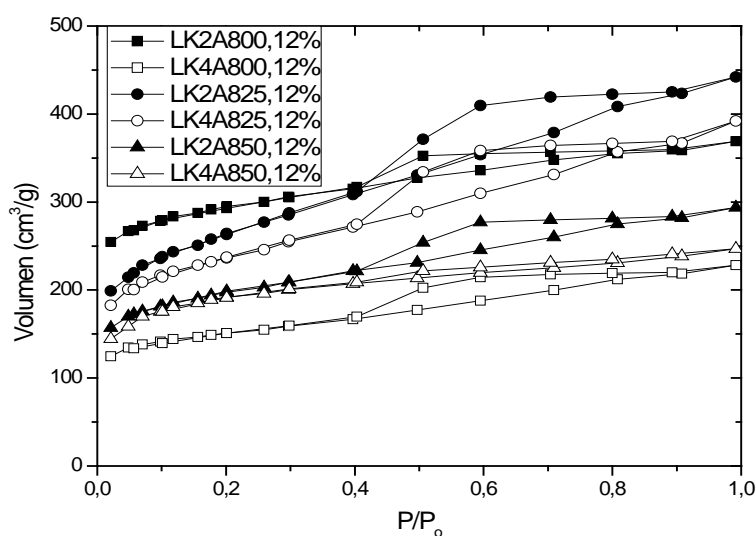
Procedimiento 1: Carbonización + Lixiviación + Activación (Carbones serie A).

La lignina kraft se carbonizó a 550 °C durante 2 horas obteniéndose un carbonizado con un rendimiento aproximado del 58 %. Este carbonizado presenta un contenido en cenizas en torno a un 32 %, debido a que durante la carbonización se produce la pérdida de los volátiles presentes en la lignina, pero la materia inorgánica permanece constante. A continuación se sometió al carbonizado a un lavado ácido con una solución al 5 % de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para rebajar el porcentaje de materia inorgánica del carbonizado seguido de lavado con agua destilada a 60 °C para eliminar los aniones sulfato dispersos sobre la superficie del carbón.

Una vez lavados los carbones se secaron en estufa a 60 °C durante 24 h. Se consiguió rebajar el porcentaje de materia inorgánica hasta un 12 % (d.b.); no se consiguió rebajar más al realizar otros lavados con mayor concentración de ácido. El rendimiento global del proceso de carbonización y lavado fue de un 45 % con respecto a la lignina de partida. A continuación se activaron los carbonizados en atmósfera de CO<sub>2</sub> durante tiempos comprendidos entre 2 y 4 horas y temperaturas entre 800 y 850 °C. En la Tabla 3.6 se muestran los valores de burn-off y los parámetros característicos de la estructura porosa de los CA obtenidos. En la Figura 3.4 se muestran las isotermas obtenidas.

**Tabla 3.6:** Valores de burn-off y parámetros estructurales obtenidos de las isothermas de N<sub>2</sub> de las muestras preparadas.

CA	B-off (d.b.)	A <sub>B.E.T.</sub> (m <sup>2</sup> /g)	A <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>mi</sub> (cc/g)	V <sub>me</sub> (cc/g)
LK2A800,12%	68	1106	38	0,522	0,033
LK4A800,12%	77	552	23	0,316	0,022
LK2A825,12%	74	929	69	0,584	0,070
LK4A825,12%	80	841	45	0,523	0,044
LK2A850,12%	76	766	48	0,363	0,042
LK4A850,12%	82	623	33	0,355	0,039



**Figura 3.4:** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de los carbones activos obtenidos que contienen un 12 % de cenizas en sus carbonizados.

Las isothermas obtenidas son de Tipo II, indicativo de carbones activos mesoporosos. Se observa un aumento gradual de N<sub>2</sub> adsorbido en todo el rango de presiones relativas, lo que indica un desarrollo de porosidad amplio. El codo de las isothermas es abierto, lo que indica una distribución amplia de tamaño de microporos. El área que encierran los ciclos de histéresis es significativa, lo que indica presencia de mesoporos en los carbones. Para todas las temperaturas de activación estudiadas se observa una disminución de área BET y de volumen de mesoporos al aumentar el tiempo de activación. Esta tendencia podría indicar una coalescencia de los poros con el tiempo de activación. Por otro lado se observa que los carbones activados a 825 °C presentan el mayor desarrollo de mesoporosidad.

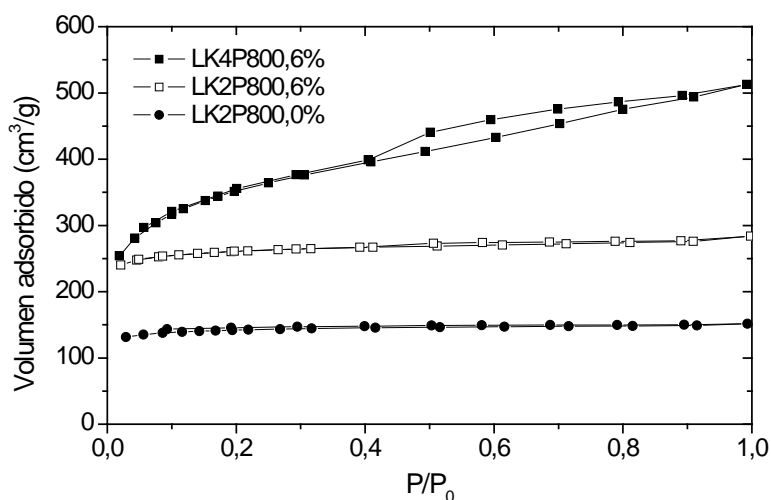
Los carbones activos obtenidos presentan un desarrollo de porosidad superior al de los carbones preparados a partir de lignina a la sosa (descritos en el apartado anterior). Esta diferencia sugiere que la presencia de cenizas juega un papel importante en el desarrollo de textura porosa del material durante la etapa de activación. Mediante la activación se produce un burn-off o quemado de átomos de carbono en el material, generándose de este modo el desarrollo de porosidad. Sin embargo, los carbonizados de lignina kraft utilizados presentan un valor de cenizas demasiado alto (12 %), por lo que en esas zonas no se producirá quemado, pudiendo limitar el desarrollo de porosidad en la matriz carbonosa. Por este motivo en los experimentos que se explican a continuación se han empleado carbonizados de lignina kraft con porcentajes inferiores de cenizas (6 y 0 %), con el objetivo de encontrar las condiciones más óptimas para la obtención de carbones mesoporosos.



Debido a que no fue posible disminuir el contenido en cenizas del carbonizado por debajo de un 12 %, se decidió realizar la etapa de precarbonizado a una temperatura de 350 °C, valor inferior con respecto al experimento anterior (carbonización a 550 °C), antes de someter a las muestras a la etapa de lavado. Para distinguirla de la etapa anterior, el proceso de carbonización a temperaturas de 350 °C se denominará proceso de precarbonización (P). La lignina kraft se precarbonizó a 350 °C durante 2 horas obteniéndose un carbonizado con un rendimiento aproximado del 73 %. Este precarbonizado presenta un contenido en cenizas en torno a un 26 %. A continuación se sometió al carbonizado a un lavado ácido con una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para rebajar el porcentaje de materia inorgánica del carbonizado seguido de lavado con agua destilada a 60 °C y posterior secado en estufa a 60 °C durante 24 h, como en el experimento anterior. Mediante lavado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 %) se obtuvieron carbonizados con 6 % en cenizas. Mediante lavado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5 %) se eliminó todo el contenido de cenizas de los carbonizados. El rendimiento global del proceso al eliminar el porcentaje en cenizas hasta un 6 % es de 57 % con respecto a la lignina de partida. El rendimiento global del proceso al eliminar la totalidad de las cenizas es de 54 % con respecto a la lignina de partida. Por último se activaron los carbonizados en atmósfera de CO<sub>2</sub> durante tiempos comprendidos entre 2 y 4 horas a 800 °C. En la Tabla 3.7 se muestran los valores de burn-off y los parámetros característicos de la estructura porosa de los C.A obtenidos. En la Figura 3.5 se muestran las isotermas obtenidas.

**Tabla 3.7:** Valores de burn-off y parámetros estructurales obtenidos de las isothermas de N<sub>2</sub> de las muestras preparadas.

CA	B-off (d.b.)	A <sub>B.E.T.</sub> (m <sup>2</sup> /g)	A <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>mi</sub> (cc/g)	V <sub>me</sub> (cc/g)
LK2P800,0%	67	545	3	0,229	0,001
LK2P800,6%	71	959	19	0,410	0,016
LK4P800,6%	79	1251	318	0,481	0,282



**Figura 3.5:** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de los carbones activos obtenidos mediante precarbonización y activación.

Los carbones precarbonizados durante 2 horas presentan isothermas con pendiente prácticamente nula, y un ciclo de histéresis apenas visible; ambas características son indicativas de sólidos sin desarrollo de mesoporosidad. El carbón sin cenizas desarrolla muy poca porosidad ancha en su estructura. A presiones relativas inferiores a 0,4 su rama de desorción no se une con la rama de adsorción, lo que indica presencia de

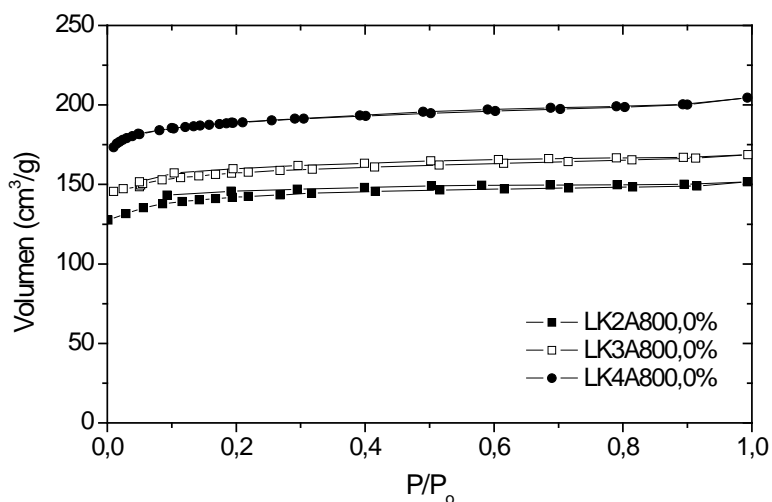
microporosidad muy estrecha. Por el contrario, el carbón obtenido precarbonizando durante más tiempo presenta una isoterma con pendiente y un ciclo de histéresis bien formado, lo que indica un mayor desarrollo de mesoporosidad. A partir de los resultados obtenidos, de nuevo se pone de manifiesto que cuanto más se aproximen los valores de cenizas de lixiviado al intervalo 6-8 %, se produce un mayor desarrollo de estructura mesoporosa (Rodríguez-Mirasol J. y col., 1993), debido al efecto catalítico de la materia inorgánica sobre dicho desarrollo.

### **Procedimiento 2: Precarbonización + Lixiviación + Carbonización + Activación (Carbones serie P).**

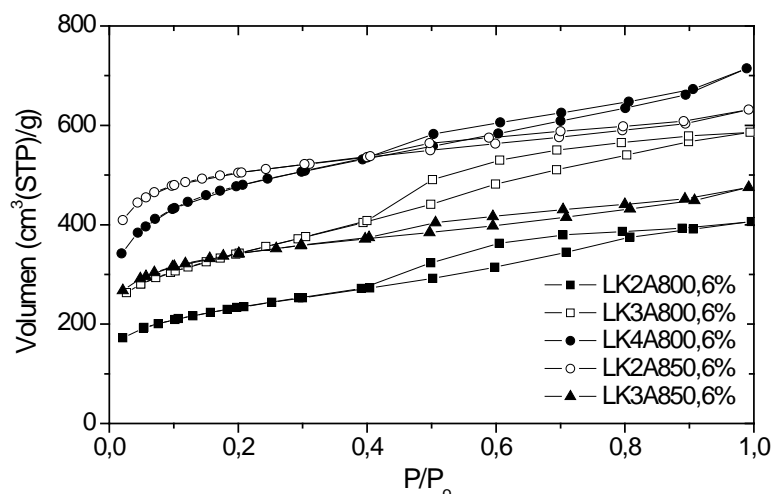
En este apartado se ha tratado de mejorar las propiedades texturales de los carbones activos preparados a partir de lignina. Para ello se prepararon muestras con 0 y 6 % en cenizas, tal y como se describe en el apartado anterior, mediante precarbonización y lavado con ácido, y posteriormente se carbonizaron las muestras a durante 2 h a 550 °C y finalmente se activaron con CO<sub>2</sub> a diferentes tiempos y temperaturas. De este modo se trata de comprobar el efecto de una posterior etapa de carbonización sobre la mejora de la estructura porosa en los carbones activos, debido a que la carbonización genera una porosidad incipiente en el material precursor de carbón activo. Al carbonizar las muestras con un 6 % en cenizas se obtienen carbones con un 8 % en cenizas, siendo el rendimiento global del proceso es de un 43 %. Las muestras a las que se han eliminado la totalidad de las cenizas, tras la etapa de carbonización presentan un rendimiento global del 38 % con respecto a la lignina de partida. En la Tabla 3.8 se muestran los valores de burn-off y los parámetros característicos de la estructura porosa de los C.A obtenidos. En la Figura 3.6 (a y b) se muestran las isotermas obtenidas.

**Tabla 3.8:** Valores de burn-off y parámetros estructurales obtenidos de las isothermas de N<sub>2</sub> de las muestras preparadas.

CA	B-off (d.b.)	A <sub>B.E.T.</sub> (m <sup>2</sup> /g)	A <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>mi</sub> (cc/g)	V <sub>me</sub> (cc/g)
LK2A800,0%	69	550	6	0,231	0,001
LK3A800,0%	74	620	13	0,246	0,010
LK4A800,0%	78	757	23	0,288	0,021
LK2A800,6%	72	821	254	0,380	0,225
LK3A800,6%	74	1189	350	0,517	0,274
LK4A800,6%	77	1704	247	0,747	0,270
LK2A850,6%	81	1858	118	0,805	0,127
LK3A850,6%	85	1238	124	0,550	0,138



**Figura 3.6a:** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de los carbones activos obtenidos que no contienen cenizas en sus carbonizados.



**Figura 3.6b:** Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K de los carbones activos obtenidos que contienen un 6 % de cenizas en sus carbonizados.

En el caso de los carbones sin cenizas se observa que al aumentar el tiempo de activación aumenta su área BET. Estos carbones son los que presentan un menor desarrollo en su estructura porosa, tanto de área BET como de volumen de mesoporos y área externa. Las isothermas obtenidas son de Tipo I, correspondiente a materiales microporosos. Sin embargo estos valores son ligeramente superiores que los obtenidos por el procedimiento 1 ya que se han carbonizado después de su lixiviación, por lo que se ha favorecido el desarrollo de porosidad. La forma de la isoterma indica que el proceso de llenado de microporos se produce a bajas presiones relativas, sin contribución de poros de mayor tamaño, lo que indica una estrecha distribución de tamaño de microporos. Tras el llenado de estos microporos a bajas presiones relativas, las isothermas presentan una meseta horizontal y un ciclo de histéresis apenas visible. El

ciclo de histéresis de la isoterma del carbón LK2A800,0% aparece abierto, ya que la rama de desorción no se une a la rama de adsorción a presiones relativas inferiores a 0,4. Este hecho podría indicar que la proporción de microporos estrechos en la muestra es muy elevada, lo que provocaría limitaciones difusionales a la desorción de las moléculas de nitrógeno. Esto se debe a que al no contener cenizas se forman microporos muy estrechos. Por este motivo no resultan de interés para sus aplicaciones en tratamientos de aguas. El desarrollo de estructura porosa es limitado debido a los hinchamientos y fusiones parciales producidos durante la carbonización, como consecuencia de la total eliminación de materia inorgánica (Rodríguez-Mirasol J. y col., 1993). Por lo tanto, sin materia inorgánica en la lignina, se produce un limitado desarrollo de porosidad y además la porosidad obtenida es muy estrecha.

Por otro lado, los CA que contienen una proporción del 6-8 % en cenizas antes de su activación, son los que presentan una mayor contribución en mesoporos, y por tanto mayor valor de área externa. Las isothermas obtenidas son de Tipo II con ciclo de histéresis bien desarrollado, indicando una contribución de mesoporos en el material. Los carbones con 6 % en cenizas activados durante 3 y 4 horas presentaron los valores más altos de área externa (350 y 247 m<sup>2</sup>/g respectivamente). Este último carbón junto con el carbón con 6 % en cenizas activado durante 2 horas a 850 °C presentaron valores más altos de área BET (1704 y 1858 m<sup>2</sup>/g, respectivamente). Por lo tanto, se ha inferido que el CA LK4A800,6% presenta las mejores propiedades texturales para su utilización en procesos de adsorción de contaminantes orgánicos en aguas, por lo que se estudiará su capacidad de adsorción de fenol en agua en el apartado 3.4.

Para el caso de los carbones preparados a 800 °C, al aumentar el tiempo de activación aumenta el área BET de los mismos. El ciclo de histéresis mayor se obtuvo para tiempos de activación de 3 horas. Sin embargo, para carbones preparados a 850 °C, al aumentar el tiempo de activación disminuye el área BET; esto puede ser debido a que se ha producido coalescencia de los poros.

### **3.3. Preparación de CA mediante mezclado de ligninas.**

Como se ha explicado con anterioridad, el proceso de obtención de carbón activo a partir de lignina a la sosa es complicado, ya que esta lignina produce compactaciones y se adhiere fuertemente sobre las paredes del reactor al ser sometida a tratamientos térmicos debido a su bajo porcentaje en materia inorgánica. Por otro lado se ha comprobado que los carbones activos con mayor desarrollo de mesoporosidad y área BET se obtienen al activar carbonizados de lignina kraft con un porcentaje en cenizas del 6-8 %. Analizando ambos factores, y con el objeto de obtener carbones mesoporosos a partir de lignina a la sosa, se propuso el mezclado de esta con otros materiales de mayor contenido en cenizas para aumentar este porcentaje. Para ello se mezcló la lignina a la sosa con lignina kraft, denominando dicha mezcla como LKLP y con carbonizado de lignina kraft, denominando dicha mezcla como LKCARBLP.

En los experimentos anteriores los carbones activos con mayor desarrollo de porosidad se obtuvieron al incluir la etapa de carbonización en su proceso de preparación, debido a que durante esta etapa se genera una porosidad incipiente en el material precursor. Por este motivo se incluyó la etapa de carbonización en el proceso de preparación de los carbones

activos, siguiendo la secuencia precarbonización, lixiviación, carbonización y activación, tal y como se ha realizado en los experimentos anteriores. Para ello se prepararon las mezclas considerando que su porcentaje en cenizas antes del proceso de activación fuera de un 6-8 %. La mezcla LKLP contiene un 12 % en cenizas. Para ello se mezclaron 61 g de LK con 39 g de LP. La mezcla de LKCARBLP contiene un 10 % en cenizas. Para ello se mezclaron 70 g de carbonizado de LK (que contiene un 14 % en cenizas) con 30 g de LP. A continuación se precarbonizaron dichas mezclas a 350 °C durante 2 horas. Al precarbonizar la muestra LKLP se obtienen carbones con un 18 % en cenizas, obteniéndose un rendimiento del proceso de un 66 %. Al precarbonizar la muestra LKCARBLP se obtienen carbones con un 14 % en cenizas, obteniéndose un rendimiento del proceso de un 71 %. Posteriormente se lavaron los precarbonizados de ambas mezclas con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5 %) seguido de lavado con agua a 60 °C hasta su neutralidad. De este modo se consiguió rebajar hasta un valor de 4 - 5 % el contenido en cenizas de estos carbonizados. Los rendimientos obtenidos tras la etapa de lixiviación son de 57 % para LKLP y 64 % para LKCARBLP. A continuación se carbonizaron las muestras durante 2 horas a 550 °C obteniéndose carbonizados con porcentajes en cenizas de 6 y 10 % y rendimientos de 38 y 33 % para LKLP y LKCARBLP respectivamente. Por último se activaron los carbonizados obtenidos con CO<sub>2</sub> durante 2 horas a 800 °C.

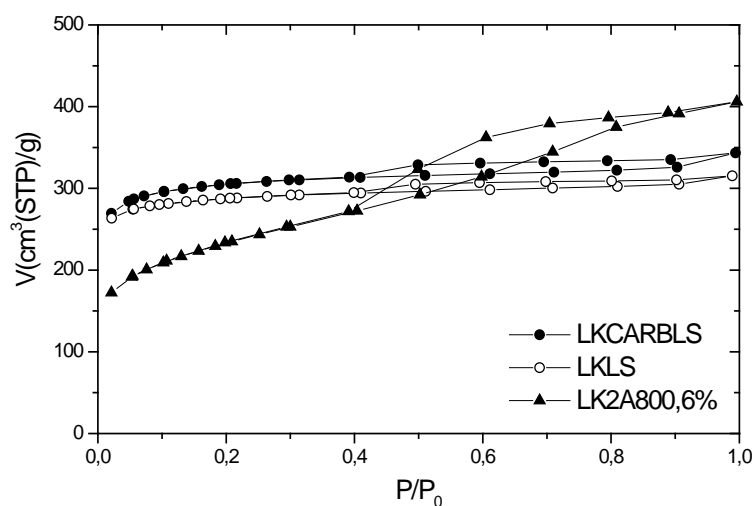
En la Tabla 3.9 se comparan los valores de burn-off y los parámetros característicos de la estructura porosa de los CA preparados a partir del mezclado de ligninas con los del carbón LK2A800,6%, ya que se ha preparado bajo las mismas condiciones de operación que los carbones



procedentes del mezclado de ligninas. En la Figura 3.7 se muestran isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K de dichos carbones.

**Tabla 3.9:** Valores de burn-off y parámetros estructurales obtenidos de las isothermas de  $N_2$  de las muestras preparadas.

CA	B-off (d.b.)	$A_{B.E.T.}$ ( $m^2/g$ )	$A_{ext}$ ( $m^2/g$ )	$V_{mi}$ (cc/g)	$V_{me}$ (cc/g)
LK2A800,6%	72	821	254	0,38	0,225
LKLP	68	1033	10	0,467	0,004
LKCARBLP	65	1184	15	0,501	0,002



**Figura 3.7:** Isotherma de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77 K de los CA preparados a partir de mezcla de ligninas y del CA preparado a partir de lignina kraft.

Las isothermas obtenidas de los carbones activos obtenidos a partir de mezclado de ligninas son de Tipo I, presentan una meseta horizontal, característica de sólidos principalmente microporosos, y un ciclo de histéresis estrecho, indicativo de una baja contribución de mesoporos en la estructura carbonosa, por lo que su estructura porosa es similar; su valor de área externa, y por tanto su porcentaje en mesoporos es muy bajo al compararse con los valores que presenta el carbón LK2A800,6%. El carbón LKCARBLP presenta un valor mayor de área BET que el carbón LKLP debido posiblemente a que su material de partida contiene carbonizado de lignina, por lo que se ha generado una porosidad incipiente. Por lo tanto, el mezclado de ligninas produce carbones microporosos, pero con bajo desarrollo de mesoporosidad, por lo que pueden tener aplicaciones ambientales en el tratamiento de efluentes gaseosos pero no son aconsejables en el tratamiento de efluentes líquidos.

#### **3.4. Ensayos de adsorción de fenol sobre los CA seleccionados.**

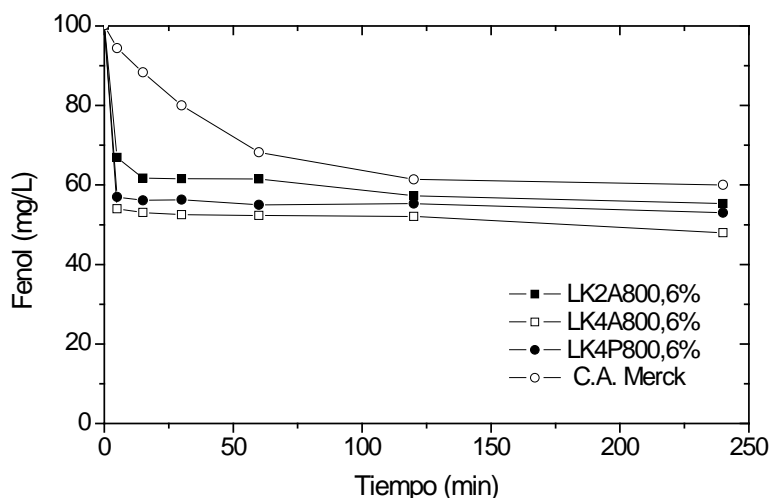
Se estudió la capacidad de adsorción de fenol sobre los CA LK2A800,6%, LK4A800,6% y LK4P800,6%, y se comparó con el CA comercial Merck. Los experimentos se realizaron a 50 °C en reactores discontinuos empleándose una concentración inicial de fenol de 100 mg/L, y una proporción de CA de 500 mg/L. En la Tabla 3.10 se muestra la estructura porosa de los carbones activos empleados en la adsorción de fenol. En la Figura 3.8 y en la Tabla 3.11 se muestran los resultados obtenidos.

**Tabla 3.10:** Parámetros estructurales obtenidos de las isotermas de N<sub>2</sub> de los carbones activos empleados en la adsorción de fenol.

Muestra	A <sub>B.E.T.</sub> (m <sup>2</sup> /g)	A <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>mi</sub> (cc/g)	V <sub>me</sub> (cc/g)
LK2A800,6%	821	254	0,380	0,225
LK4A800,6%	1704	247	0,747	0,270
LK4P800,6%	1251	318	0,481	0,282
CA-Merck	917	119	0,367	0,155

**Tabla 3.11:** Evolución de la concentración de fenol con el tiempo de adsorción en los diferentes carbones activos.

Tiempo	LK2A800,6%	LK4A800,6%	LK4P800,6%	CA Merck
(min)	Fenol (mg/L)			
0	100	100	100	100
5	67	54	57	94
15	62	53,1	56,1	88
30	62	52,5	56,3	87
60	62	52,3	55	68
120	57	52,1	55,3	61
240	55	48	53	60



**Figura 3.8:** Isotermas de adsorción de fenol sobre CA.

Como se puede observar en la Tabla 3.10, el área externa de los CA preparados en el laboratorio, a partir de lignina kraft mediante activación física con  $\text{CO}_2$ , es superior que el área externa del CA comercial. El área externa de un material es proporcional a su grado de mesoporosidad y de macroporosidad (Ryoo R.y col., 2001). El grado de mesoporosidad de un CA influye decisivamente en la capacidad de adsorción de compuestos fenólicos en efluentes acuosos. En la Figura 3.8 se observa que los carbones preparados a partir de lignina kraft presentan una capacidad de adsorción de fenol superior a la que presenta el CA comercial, y por lo tanto se facilita la difusión del fenol por el interior del material. La velocidad de adsorción de los carbones preparados a partir de lignina kraft es mayor durante los primeros minutos del experimento. El carbón LK4A800,6%, presenta el valor más alto de área BET y la mayor capacidad de adsorción de fenol.

Conforme a los resultados obtenidos se confirma que el grado de mesoporosidad juega un papel decisivo sobre la capacidad de adsorción de compuestos fenólicos en efluentes acuosos.



**4. SÍNTESIS DE CATALIZADORES  
DE HIERRO SOPORTADO SOBRE  
CARBÓN ACTIVO MEDIANTE  
ACTIVACIÓN QUÍMICA DE  
LIGNINA KRAFT CON  $\text{FeCl}_3$ .**





#### **4. SINTESIS DE CATALIZADORES DE HIERRO SOPORTADO SOBRE CARBÓN ACTIVO MEDIANTE ACTIVACIÓN QUÍMICA DE LIGNINA KRAFT CON $\text{FeCl}_3$**

En este capítulo se estudia la preparación de catalizadores de Fe soportado sobre CA (FeC) mediante activación química. Como agente activante se emplea  $\text{FeCl}_3$  mientras que como sustrato de partida se utiliza lignina kraft precipitada de las lejías negras producidas en el proceso de fabricación de celulosa, lo que supone una nueva vía de valorización para este tipo de residuos. Mediante este procedimiento de preparación se persigue que el metal forme parte de la estructura del catalizador, conduciendo a sólidos altamente estables en los que no se produzca lixiviación de la fase activa en su empleo en procesos de oxidación avanzada. Los experimentos se llevarán a cabo a temperaturas comprendidas entre 50 y 90 °C, presión atmosférica y a un valor de pH de 3.

Los resultados obtenidos se compararán con los alcanzados previamente empleando catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo (Fe/CA) preparados por impregnación a humedad incipiente de una sal de hierro ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ) (Zazo J. A. y col., 2006, 2009; Rey A. y col., 2009). A pesar de la alta actividad catalítica de estos sólidos, durante los experimentos de oxidación de fenol con  $\text{H}_2\text{O}_2$ , se produce una importante lixiviación de la fase activa debido a la formación de ácido oxálico como producto de reacción, lo que conduce a una rápida desactivación del catalizador. (Zazo J. A. y col., 2006).

Por lo tanto, el propósito de la activación química de la lignina con  $\text{FeCl}_3$  es doble: (i) producir carbones activados con una estructura porosa bien desarrollada, por lo que se estudiará la influencia del hierro en el

desarrollo de porosidad durante el proceso de activación (Alcañiz Monge J. y col., 2007), y (ii) introducir la fase activa en la matriz del catalizador con el objetivo de evitar, o por lo menos disminuir, la lixiviación de hierro en las condiciones de reacción. 4.1. Preparación de los catalizadores FeC.

La caracterización del residuo sólido obtenido tras el secado de lejías negras alcalinas se muestra en la Tabla 4.1. El análisis elemental del sólido resultante presenta un valor comprendido entre 50-60 % de C en base seca.

**Tabla 4.1:** Caracterización del residuo de lignina empleado como materia prima

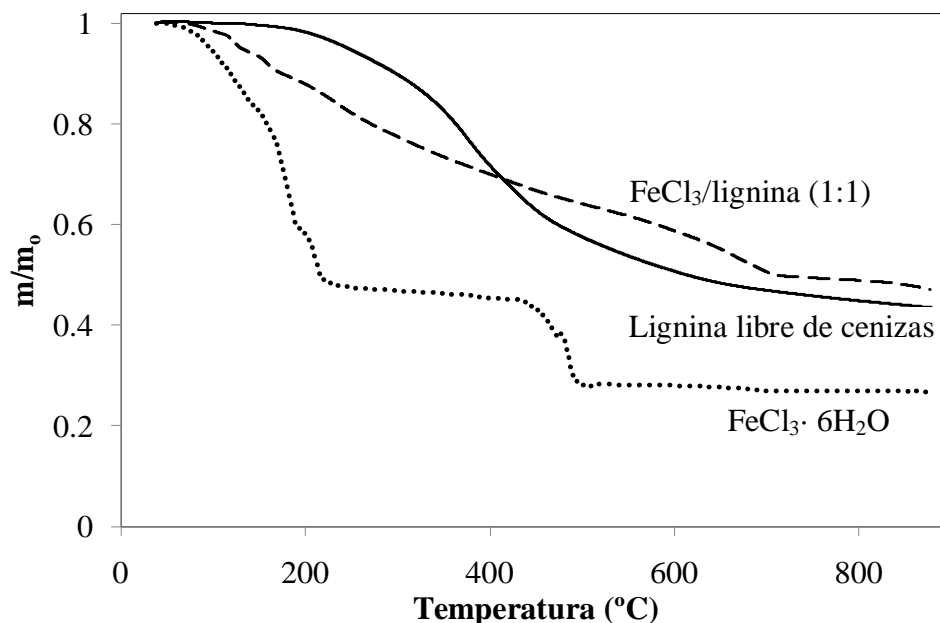
Análisis inmediato (% d.b.)			Análisis elemental (% d.b.)				
Humedad	Cenizas	Mat. volátil	C	H	N	S	O**
12	20	50	52,29	4,99	0,14	1,27	21,71

\* *d.b.*: base seca (dry basis)

\*\* Valor obtenido por diferencia

El alto contenido inicial de cenizas de este residuo puede tener una influencia significativa en el grado de activación y en la formación de porosidad durante el proceso de activación (Lehmann C. M. B. y col., 1998). Las cenizas de la lignina contienen una elevada proporción de sodio, metal que presenta actividad catalítica en el desarrollo de porosidad durante el proceso de activación, por lo que puede interferir con el estudio de la influencia de hierro como agente activante. Hay que tener en cuenta además, que la porosidad se desarrolla a medida que se quema la materia orgánica, por lo que la materia inorgánica no produce desarrollo de superficie porosa.

Por ello la lignina se sometió a un pretratamiento para eliminar las cenizas antes de su activación. Esta etapa consistía en lavados sucesivos con ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 % w), y posteriormente con  $\text{H}_2\text{O}$  destilada hasta alcanzar un pH neutro en el eluido. La lignina obtenida, una vez libre de cenizas, se secó a 60 °C hasta pesada constante. A continuación, cada gramo de lignina se puso en contacto con 3,0 ml de una disolución acuosa de 500 g de  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  / L de tal forma que la relación  $\text{FeCl}_3$ /lignina fuera igual a 1:1 en peso. Para facilitar el mezclado se añadió a la solución 10 mg de agente tensioactivo dodecil sulfato de sodio. También se estudiaron relaciones de impregnación 2:1 y 3:1. La mezcla resultante se secó a temperatura ambiente durante 24 horas y a continuación se introdujo en una estufa a 60 °C durante otras 24 horas (hasta pesada constante). El sólido obtenido se trituró y se tamizó para obtener un tamaño de partícula inferior a 100  $\mu\text{m}$ . Las muestras, una vez impregnadas, se activaron en un horno tubular convencional bajo atmósfera inerte, con un flujo continuo de 50  $\text{cm}^3$   $\text{N}_2$  STP / min. La temperatura de carbonización se alcanzó siguiendo una rampa de calentamiento de 10 °C / min. Con el fin de seleccionar la temperatura óptima de activación, se realizaron termogramas (TG) en atmósfera de  $\text{N}_2$  de las muestras  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeCl}_3$ /lignina mezcla (1:1) y lignina libre de cenizas (Figura 4.1).



**Figura 4.1:** Termograma en atmósfera de  $N_2$  de  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $FeCl_3$ /lignina y lignina libre de cenizas.

Como se observa en la Figura 4.1, la evolución del  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  muestra tres etapas. En la primera etapa (hasta 150 °C) la pérdida de peso se debe a la pérdida del agua de hidratación. Los siguientes escalones se pueden explicar por la pérdida, en un primer momento, de un átomo de Cl del  $FeCl_3$ , en torno a 200 °C, y posteriormente de los otros dos átomos de Cl, en torno a 500 °C. La cantidad residual se correspondería con el contenido en hierro.

Con respecto a la curva de pérdida de peso de la lignina libre de cenizas, se observa que la devolatilización de la lignina se produce principalmente a partir de 200 °C hasta temperaturas cercanas a 700 °C. Más allá de esta temperatura, la pérdida de peso es de poca importancia. La pérdida inicial de peso se corresponde con la eliminación del agua de hidratación y de moléculas fisisorbidas sobre la superficie de la lignina. El proceso de pirólisis produce una vitrificación y deshidratación del polímero y,

finalmente, se rompen los puentes  $\beta$ -O-4 del mismo, formándose moléculas menores de monómeros y oligómeros, que constituyen el 30-50 % de la masa de los productos de pirólisis. La lignina comienza a licuar formando una fase plástica en la que se libera una gran cantidad de gases, por lo que el material carbonoso se convierte en una espuma vítrea solidificada. El proceso de condensación se produce a elevadas temperaturas, promoviéndose la formación de la estructura amorfa (Suhas y col., 2007). La curva muestra un pronunciado descenso a partir de 250 °C, lo que indica una gran pérdida de masa, producida por la eliminación de los grupos funcionales de la lignina. A temperaturas superiores a 700 °C la pendiente de la curva se suaviza, lo que indica que el proceso pirolítico prácticamente ha finalizado. Esto indica un proceso gradual de reestructuración del carbón. El residuo sólido final corresponde aproximadamente a un 48 % de la muestra inicial, lo que coincide con los resultados obtenidos previamente por Cordero T. y col., (1990).

En base a los resultados recogidos en la Figura 4.1, se seleccionó un intervalo de temperaturas de activación de 500 y 850°C y se estudiaron tiempos de activación de 2, 4 y 6 horas. Oliveira L. C. A. y col. (Oliveira L. C. A. y col., 2009) realizaron experimentos de activación de residuos de cáscaras de café impregnada con  $\text{FeCl}_3$  (relación de impregnación 1:1 en peso) en un flujo de  $\text{N}_2$  de  $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  a una temperatura significativamente más baja (280 °C) durante 3 horas. Si bien una de las ventajas de la activación química radica en la posibilidad de emplear temperaturas menores a las requeridas en la activación física, bajo las condiciones de activación propuestas por estos autores no se consiguió desarrollo alguno de porosidad utilizando como precursor lignina kraft. En la Tabla 4.2 se resumen las condiciones estudiadas. Los carbones

activados obtenidos se identifican como FeC seguido de un primer número, que corresponde a la temperatura de activación en grados Celsius y por un segundo número que indica el tiempo de activación en horas. Se han preparado, además, catalizadores con proporción del precursor Fe/lignina 2:1 y 3:1. En estos casos la proporción del precursor se indica con un número delante del nombre del catalizador. Los catalizadores que no han sido lavados con ácido se indicarán con las letras SL (sin lixiviar) al final del nombre.

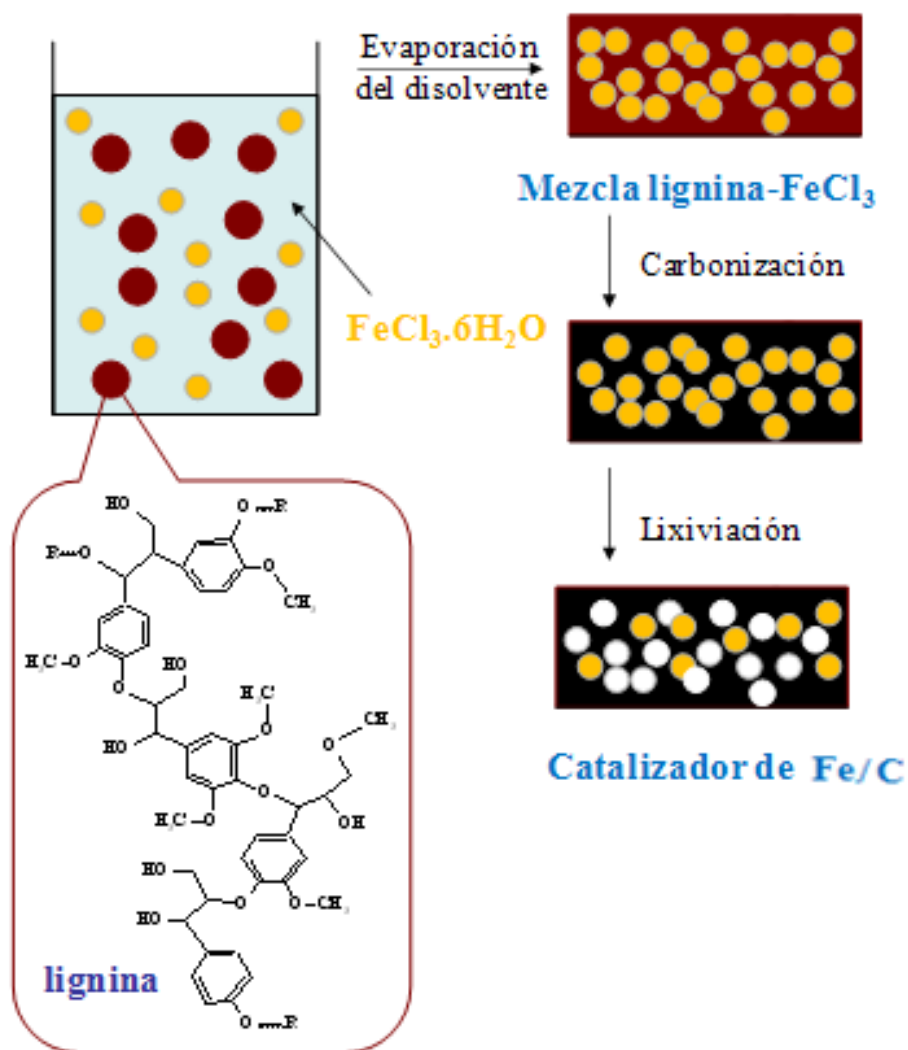
**Tabla 4.2:** Condiciones de preparación de los catalizadores estudiadas

Nomenclatura	T <sub>act</sub> (°C)	t <sub>act</sub> (h)	FeCl <sub>3</sub> /lignina (w)
FeC-500-2	500	2	1:1
FeC-600-2	600	2	1:1
FeC-700-1	700	1	1:1
FeC-700-2		2	
FeC-800-2	800		1:1
2FeC-800-2		2	2:1
3FeC-800-2			3:1
FeC-800-4		4	1:1
FeC-800-6		6	
FeC-850-2	850	2	1:1

Las muestras, una vez activadas, se enfriaron en el interior del horno con un flujo de 100 mL N<sub>2</sub> (STP)/min. Para eliminar el agente activante, se lavaron con 100 ml de una solución de HCl (1 N) por gramo de sólido durante 1 hora y a continuación con agua destilada a 60 °C hasta obtener un efluente con pH neutro y ausencia de cloruros. Se estudiaron tiempos

de lavado de hasta 24 horas, observándose que por encima de 1 hora no aumenta significativamente la cantidad de hierro lixiviada. Con la etapa de lavado ácido se pretenden eliminar los átomos de hierro que no forman parte de la estructura del sólido obtenido y que bloquean la entrada a los poros, por lo que su eliminación viene acompañada de un aumento de la porosidad. Los átomos de hierro que no se han eliminado durante el lavado, se considera que forman parte de la estructura del catalizador, lo que puede conducir a catalizadores más estables en procesos de oxidación avanzada que los preparados por impregnación a humedad incipiente (Fe/CA). Por otro lado, el lavado con ácido provoca la oxidación de los átomos de hierro insertados en la matriz del carbón.

El sólido resultante se secó a 60 °C durante 12 horas y se pesó para determinar el rendimiento del proceso de activación (peso de carbón activo relativo a la materia prima, en base seca). En la Figura 4.2 se esquematizan las etapas del proceso de activación.



**Figura 4.2:** Etapas del proceso de activación química de la lignina con  $\text{FeCl}_3$

En la Tabla 4.3 se muestra el rendimiento de la activación de los catalizadores de FeC preparados. En esta Tabla también se incluye



información relativa a la estructura porosa de los sólidos preparados, que se comentará en el siguiente apartado.

**Tabla 4.3:** Rendimiento de activación y valores de estructura porosa de los catalizadores de FeC.

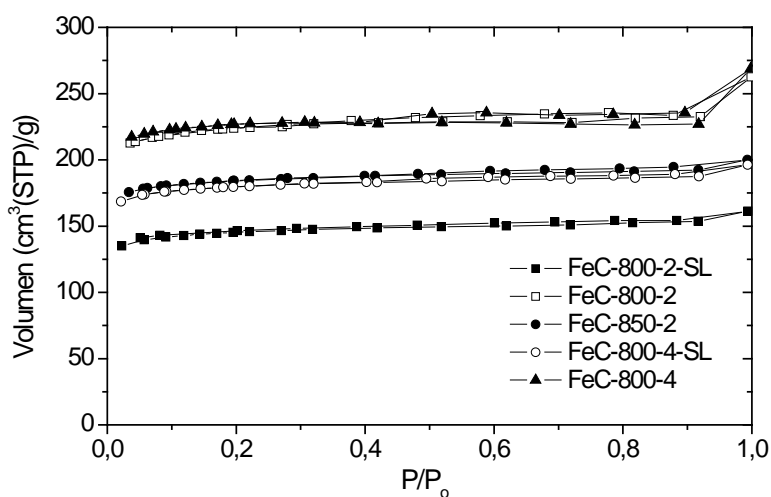
Catalizador	T <sub>act</sub> (°C)	t <sub>act</sub> (h)	η <sub>act</sub> (%)	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	A <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>mi</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>me</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
FeCl <sub>3</sub> /lignina	-	-	-	9	9	0,00	0,02
FeC-500-2	500	2	66,7	313	9	0,15	0,02
FeC-600-2	600	2	58,5	506	15	0,24	0,02
FeC-700-1	700	1	57,2	492	12	0,23	0,01
FeC-700-2	700	2	53,2	692	20	0,33	0,03
FeC-800-2	800	2	51,3	791	26	0,34	0,02
2FeC-800-2	800	2	54,1	921	16	0,37	0,01
3FeC-800-2	800	2	55,4	1036	31	0,41	0,02
FeC-800-4	800	4	50,4	818	31	0,35	0,02
FeC-800-6	800	6	51,1	749	57	0,31	0,05
FeC-850-2	850	2	50,7	804	30	0,31	0,03
Fe/AC	-	-	-	781	118	0,27	0,16

A la vista de los resultados obtenidos se puede observar cómo la adición de FeCl<sub>3</sub> y la posterior etapa de activación promueven el desarrollo de porosidad en la lignina de partida. El agente activante restringe la formación de alquitrans durante el proceso de carbonización, lo que aumenta el rendimiento del producto sólido remanente. Los CA obtenidos presentaron elevados rendimientos de activación (entre 50 y 60 %), valores superiores a los obtenidos mediante activación química de la

lignina con otros agentes químicos de activación, como son cloruro de zinc o ácido fosfórico (González-Serrano E. y col., 1997; Hayashi J. y col., 2000; Fierro V. y col., 2006). El rendimiento disminuye a medida que aumenta la temperatura de activación y la relación de impregnación agente activante/material precursor, como consecuencia de una mayor deshidratación de la estructura carbonosa del precursor.

#### 4.2. Caracterización de los catalizadores FeC preparados

La estructura porosa de los sólidos preparados se caracterizó mediante adsorción-desorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  empleando un analizador de superficies Quantachrome Corporation (Autosorb-1), tal y como se indica en el apartado Materiales y Métodos. La Figura 4.3 muestra las isothermas de adsorción de cada uno de estos sólidos a partir de cuyo análisis se han obtenido los valores relativos a la superficie externa y al volumen de micro y mesoporos recogidos en la Tabla 4.3.



**Figura 4.3:** Isothermas de adsorción de los catalizadores preparados.

Los valores recogidos en la Tabla 4.3 indican que se trata de sólidos esencialmente microporosos. En todos los casos, las isothermas presentan una meseta horizontal, lo que indica una baja contribución de mesoporos en el material, y un ciclo de histéresis pequeño. La forma de dicho ciclo de histéresis indica que los poros presentes en el material son de tipo grieta, y además no aparecen ordenados en la estructura, característica común de la activación química. Además, los datos obtenidos corroboran que la etapa de lixiviación con HCl conduce a un aumento del volumen de poros, debido a que, como se ha comentado anteriormente, se elimina el hierro que bloquea parcialmente la entrada a los poros.

Con respecto a la influencia de las condiciones de preparación sobre la estructura porosa, se observa un aumento del área superficial ( $A_{\text{BET}}$ ) con la temperatura de activación hasta los 800 °C, principalmente en el intervalo 500-700 °C. Temperaturas superiores no parecen conducir a cambios significativos en la estructura porosa de los catalizadores. Para temperaturas de activación de 800 °C, el aumento del tiempo de activación, en el intervalo de 2 a 6 horas no parece afectar significativamente al volumen de mesoporos, que es muy escaso en todos los casos. Teniendo en cuenta estos resultados, en los estudios futuros no se han considerado temperaturas de activación inferiores a 700 °C.

El contenido en hierro del catalizador se determinó por espectroscopia de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF), usando un detector de Si-Li en un espectrómetro TXFR Extra-II Rich&Seifert. Se analizó la superficie química de las muestras mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) usando un equipo Physical Electronic 5700C, con una radiación  $\text{MgK}\alpha$  de 1253,6 eV y análisis de espectroscopia de energía de dispersión de rayos-X (EDAX). Para el

análisis de los picos XPS, se estableció la posición del pico C1s en 284,5 eV, y se utilizó como referencia para la posición de otros picos (Biniak S. y col., 1997). La textura superficial de las muestras se caracterizó mediante microscopía de transmisión electrónica (TEM), las imágenes se obtuvieron utilizando un microscopio de transmisión electrónica PHILIPS CM-200 a un voltaje de aceleración de 200kV.

La concentración de hierro y su distribución en el catalizador es un factor crítico para la aplicación de este sólido en procesos de oxidación avanzada. Los análisis espectroscópicos de fluorescencia de rayos-X mostraron una concentración de hierro relativamente baja ( $< 1\%$ ) en el catalizador FeC (Tabla 4.4), especialmente cuando se compara con el carbón preparado por impregnación por humedad incipiente ( $4\%$  w/w).

**Tabla 4.4:** Concentraciones atómicas superficiales en los catalizadores de FeC preparados. Influencia de las condiciones de activación sobre la concentración de elementos en la superficie de los catalizadores.

Catalizador	C <sub>XPS</sub> (%)	O <sub>XPS</sub> (%)	Fe <sub>XPS</sub> (%)	Cl <sub>XPS</sub> (%)	Fe <sub>total</sub> (%)*	Fe <sub>XPS</sub> /Fe <sub>tot</sub> * <sup>†</sup>
FeC-700-2	83,9	12,4	2,1	1,6	0,7	3,3
FeC-800-2	86,9	12,0	0,8	0,3	0,7	1,1
FeC-800-4	88,9	9,8	0,9	0,4	0,6	1,5
FeC-800-6	90,2	8,1	0,8	0,9	0,6	1,3
FeC-850-2	88,7	10,7	0,4	0,2	1,0	0,4

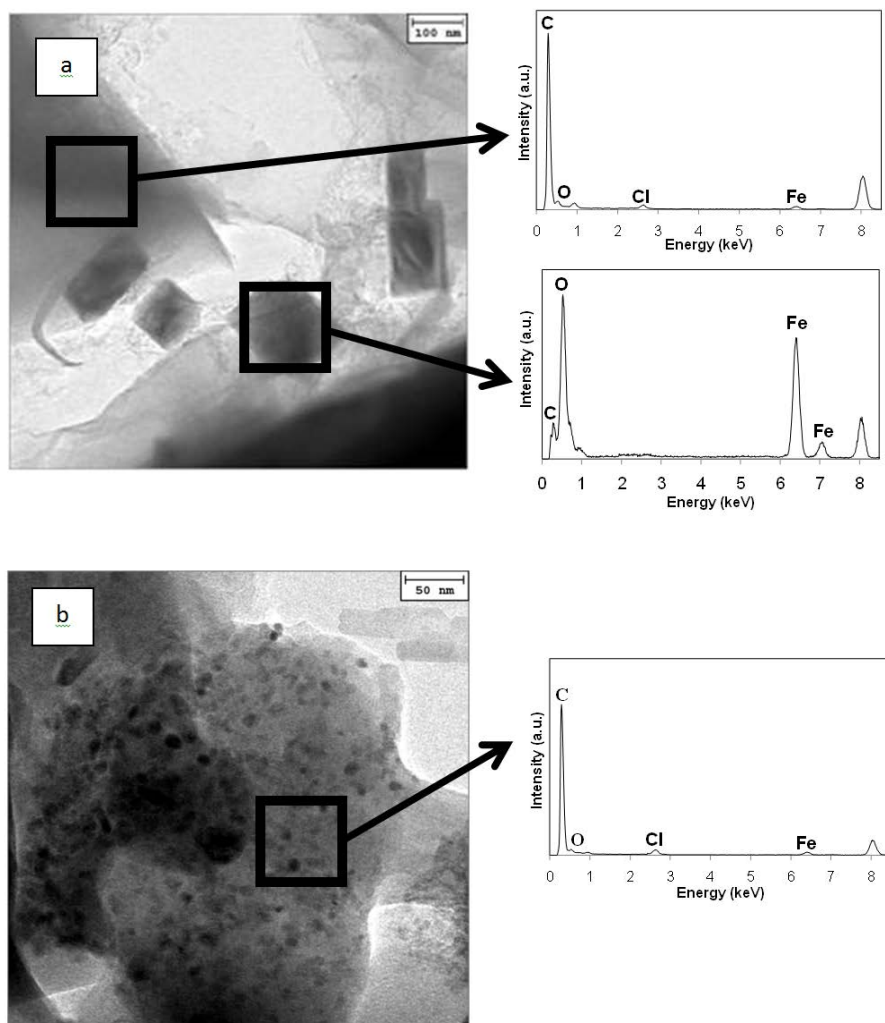
\* obtenido por TXRF

\*\* relación Fe superficial/total del catalizador

Estos resultados muestran una escasa influencia del proceso de activación química en la concentración residual de hierro del catalizador.

Sin embargo, la temperatura de activación afecta significativamente a la distribución de hierro en el catalizador, tal como indica el análisis por XPS (Tabla 4.4). De este modo, el catalizador FeC-700-2 muestra una distribución de hierro muy heterogénea, como sugiere la alta relación  $Fe_{XPS}/Fe_{total}$ . Por otro lado, el resto de las muestras presentan una relación de  $Fe_{XPS}/Fe_{total}$  muy cercana a 1, lo que indica una distribución de hierro más homogénea a través de las partículas de carbón.

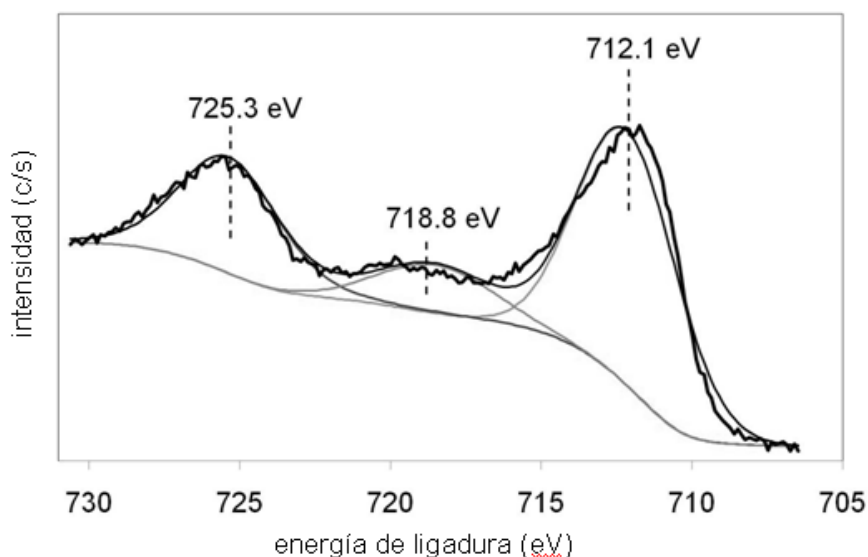
Las imágenes obtenidas por transmisión electrónica de barrido (TEM) y por espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDX) corroboran esta conclusión. En este sentido, en la muestra FeC-700-2 (Figura 4.4a), se pueden apreciar *clusters* de hierro de alrededor 100 nm y una dispersión de hierro muy heterogénea. Sin embargo, en el caso del catalizador FeC-800-2 (Figura 4.4b) se observan *clusters* de hierro de un diámetro entre 10 y 20 nm, homogéneamente distribuidos.



**Figura 4.4:** Imágenes TEM y espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDX) de FeC-700-2 (a) y FeC-800-2 (b).

La naturaleza de las especies de hierro en el catalizador se ha determinado por deconvolución de la región espectral Fe2p (Figura 4.5). El compuesto de hierro mayoritario es el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , como queda de manifiesto por la aparición de un pico bien definido a energías de 712,1 eV, característico de la banda 2p<sub>3/2</sub> del óxido de hierro (III), acompañada su doblete, 2p<sub>1/2</sub>, a una distancia de 13,2 eV hacia niveles

energéticos superiores (725,3 eV), con una relación de área de 1:0.5, correspondiente a los valores característicos del  $\text{Fe}^{3+}$ . Además la aparición de un pico aislado cerca de 718,8 eV confirman la presencia de especies de  $\text{Fe}^{3+}$  en toda la superficie del catalizador (Rey A. y col., 2009).



**Figura 4.5:** Deconvolución de la región espectral Fe2p del catalizador FeC-800-2.

### 4.3. Ensayos de estabilidad de los catalizadores.

La posibilidad de emplear catalizadores de FeC preparados por activación química a partir de lignina con  $\text{FeCl}_3$  para su empleo en procesos de oxidación empleando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante (CWPO) depende de su actividad catalítica pero también de su estabilidad bajo las condiciones experimentales. La estabilidad de los catalizadores desarrollados constituye una característica esencial y clave para diferenciarlos de otros catalizadores de Fe soportado sobre carbón activo (Fe/CA) sintetizados por otras vías, en los que la lixiviación de Fe

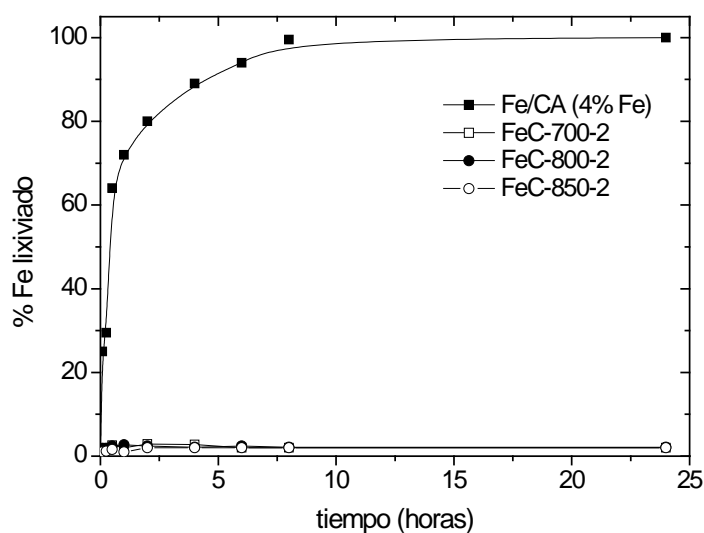
constituye un problema, ya que conduce a una rápida desactivación. La lixiviación de Fe en la oxidación catalítica de contaminantes orgánicos con  $\text{H}_2\text{O}_2$  está íntimamente relacionada con la presencia, en la fase líquida, de ácido oxálico, subproducto frecuente de oxidación.

Para evaluar la estabilidad de los catalizadores, se pusieron en contacto 500 mg/L del catalizador FeC con una disolución de ácido oxálico de 100 mg/L, que es el principal responsable de la lixiviación de la fase activa del catalizador Fe/AC (Zazo J. A. y col., 2006) a 50 °C, manteniendo una agitación de 200 rpm durante 24 horas. El valor de pH se ajustó a 3. En la Figura 4.6 se muestran los resultados obtenidos de los catalizadores preparados a 700, 800 y 850 °C durante 2 horas. La concentración de hierro en la fase acuosa se ha analizado a diferentes tiempos mediante valoración empleando el método colorimétrico de la o-fenantrolina (Sandell E. B., 1959). Se han obtenido resultados similares o incluso peores utilizando catalizadores activados durante mayores tiempos y temperaturas, así como utilizando catalizadores activados a temperaturas inferiores. Para comparar la influencia del método de preparación sobre la estabilidad del catalizador, se realizó un experimento similar empleando el catalizador Fe/CA (Zazo J. A. y col., 2006). Los resultados también se han incluido en la Figura 4.6.

Como se puede observar, bajo estas condiciones el catalizador FeC muestra una estabilidad significativamente mayor que el catalizador Fe/CA. La cantidad de Fe lixiviado fue inferior a 0,1 mg/L después de 24 horas, lo que es menos del 2 % del contenido total de hierro. Esto supone la posibilidad de mantenerlos en funcionamiento durante largos periodos de tiempo.



Estos resultados contrastan con los obtenidos al utilizar catalizadores de Fe/CA bajo las mismas condiciones, en los que se producía una completa lixiviación de la fase activa, y por lo tanto se producía una rápida desactivación de los mismos en las condiciones de operación.



**Figura 4.6:** Comparación entre la estabilidad de los catalizadores FeC y Fe/AC en presencia de ácido oxálico ( $W_{\text{catalizador}}$ : 500 mg/L, [ácido oxálico]: 100 mg/L, 50 °C,  $\text{pH}_0$ : 3)

#### 4.4. Estudio de la actividad catalítica de los sólidos preparados

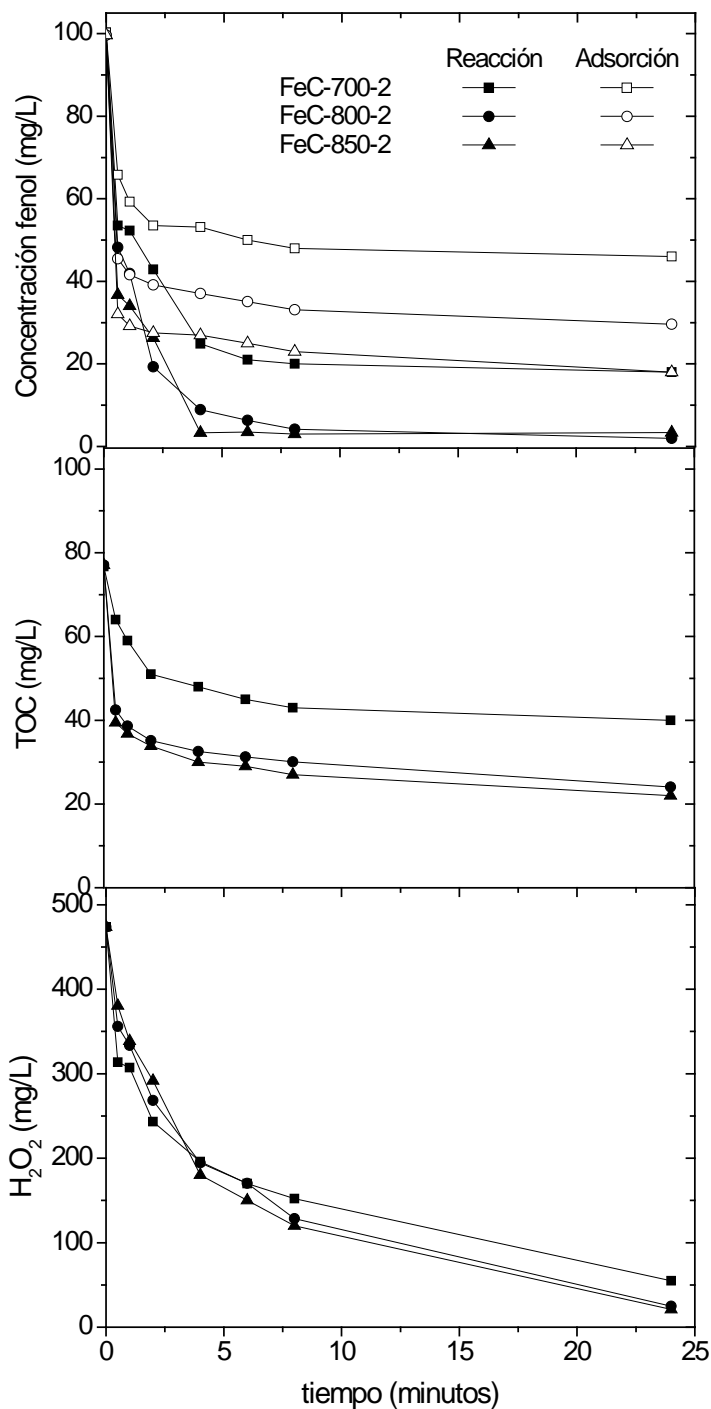
Los catalizadores FeC preparados se han probado en reacciones de oxidación de fenol utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante. Los experimentos se llevaron a cabo en reactores tipo tanque agitado, a  $\text{pH}$ : 3, presión atmosférica y temperaturas entre 50 y 90 °C. En todos los casos se emplearon 100 mg/L de fenol y 500 mg/l de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que corresponde a la cantidad estequiométrica necesaria para oxidar el fenol hasta  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ . La concentración de catalizador fue de 500 mg/L.

La actividad catalítica se evaluó a partir de la evolución de las concentraciones de fenol, intermedios de reacción, carbono orgánico total y la concentración residual de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . También se analizó la concentración de hierro en el medio de reacción para evaluar la estabilidad del catalizador en las condiciones de operación.

A continuación se describen los resultados obtenidos en función, tanto de las variables de preparación de los catalizadores (temperatura y tiempo de activación y relación sal precursora/lignina) como de las variables de operación, en particular de la temperatura. Los resultados obtenidos se han comparado con los alcanzados empleando el catalizador Fe/CA preparado por impregnación a humedad incipiente (Zazo J.A. y col., 2006)

#### **4.4.1. Influencia de la temperatura de activación sobre la actividad catalítica**

En este apartado se comparan los resultados obtenidos con catalizadores preparados a temperaturas de activación entre 700 y 850 °C y tiempos de activación de 2 horas. Los experimentos de reacción se llevaron a cabo en reactores tanque agitado a una temperatura de 50 °C. Los resultados se muestran en la Figura 4.7. Con el fin de diferenciar entre oxidación y adsorción, se han realizado ensayos de adsorción. En este sentido, la capacidad de adsorción aumenta con la temperatura de activación, como consecuencia del incremento de la superficie BET (Tabla 4.4). Los intermedios de reacción detectados resultantes de la apertura del anillo, así como la concentración de hierro lixiviado se recogen en la Tabla 4.5.



**Figura 4.7:** Influencia de la temperatura de activación sobre la actividad de los catalizadores desarrollados. (500 mg/L catalizador, 100 mg/L fenol, 500 mg/L  $H_2O_2$ ,  $pH_0$ : 3, T: 50 °C).

**Tabla 4.5:** Intermedios de reacción detectados resultantes de la apertura del anillo aromático y concentración de hierro lixiviado para los carbones activados a 700, 800 y 850 °C.

Catalizador	tiempo (h)	Concentraciones (mg/L)							
		Catecol	Hidroquinona	Benzoquinona	Acético	Fórmico	Maleico	Oxálico	Fe <sub>lix</sub>
FeC-700-2	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0
	0,5	0,00	0,00	0,00	0,00	1,02	3,64	0,00	<0,1
	1	0,00	0,00	0,00	0,59	1,35	4,03	0,00	<0,1
	2	0,00	0,00	0,00	1,03	2,67	5,55	0,34	<0,1
	4	0,45	3,42	2,15	2,76	4,12	5,95	1,15	<0,1
	6	0,41	2,50	1,40	2,53	1,34	6,10	1,65	<0,1
	8	0,00	0,00	0,00	0,35	1,31	3,75	2,26	<0,1
	24	0,00	0,00	0,00	0,00	1,28	1,28	2,94	<0,1
FeC-800-2	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0
	0,5	0,00	0,55	0,39	0,00	2,42	10,85	0,00	<0,1
	1	0,00	4,45	1,69	0,00	3,02	11,54	0,00	<0,1
	2	0,02	7,90	3,96	2,26	3,99	12,08	0,40	<0,1

**Tabla 4.5:** Intermedios de reacción detectados resultantes de la apertura del anillo aromático y concentración de hierro lixiviado para los carbones activados a 700, 800 y 850 °C.

[illegible]

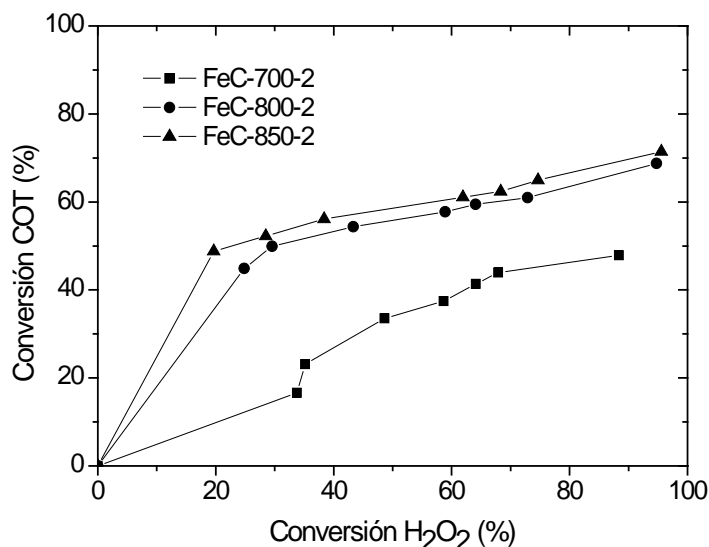
Los resultados mostrados en la Figura 4.7 ponen de manifiesto que la actividad catalítica se incrementa con la temperatura de activación hasta 800 °C. Por encima de esta temperatura apenas se observan variaciones en la velocidad de eliminación de fenol y en la conversión de COT y  $\text{H}_2\text{O}_2$  tras 24 horas de reacción. En un primer momento, la reducción de la concentración de fenol y, por lo tanto de COT, se debe al proceso de adsorción. No obstante, la evolución tanto de la concentración de fenol como de COT, corrobora la capacidad de este catalizador para oxidar de fenol en presencia de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

La diferencia entre la evolución de las concentraciones de fenol y COT indica que no existe una mineralización directa del fenol sino que este proceso ocurre a través de una serie de intermedios de reacción, que se pueden agrupar en dos grandes bloques (Tabla 4.5). Por un lado los compuestos aromáticos, que serían los primeros intermedios de oxidación como consecuencia de la hidroxilación del anillo aromático. En este grupo estaría el catecol (hidroxilación en posición orto) y la p-benzoquinona que, aunque no es un compuesto aromático propiamente dicho, en medio ácido se establece un equilibrio cetoenólico entre esta especie y la hidroquinona (hidroxilación en posición para). Hay que indicar, que el carbón activo desplaza este equilibrio hacia la p-benzoquinona. El otro grupo lo constituyen ácidos orgánicos de cadena corta, entre los que se encuentran los ácidos maleico, oxálico, acético y fórmico.

En los tres catalizadores utilizados se observa una concentración muy baja de intermedios aromáticos en el medio de reacción. Sin embargo, la concentración de los ácidos de cadena corta es sensiblemente superior,

presentando en todos los casos unos valores máximos entre 2 y 6 horas de reacción. Se observa que al aumentar el tiempo de activación de los catalizadores se produce un aumento de la concentración de los intermedios de reacción, lo que indica una mayor actividad catalítica.

La descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  del medio de reacción sigue una tendencia similar en los tres casos, si bien es algo superior para los catalizadores preparados a 800 y 850 °C, que eliminan más del 95 % de la misma transcurridas 24 horas de reacción. En la Figura 4.8 se representa la conversión de COT frente a la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Esta descomposición puede ocurrir vía radicalica, por reacción entre el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y los centros activos donde está anclado el hierro, lo que daría lugar a la generación de radicales  $\text{HO}\bullet$ , o bien por reacción con la superficie del carbón activo, lo que supone la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{O}_2$ , especies que no son activas en las condiciones de operación.



**Figura 4.8:** Conversión de COT frente a la descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para diferentes temperaturas de activación

Los resultados recogidos en esta Figura muestran una mayor conversión de COT por unidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  descompuesta al aumentar la temperatura de activación hasta los 800 °C. Temperaturas superiores no muestran mejoras significativas. Este hecho parece estar relacionado con la mejor dispersión del hierro sobre la superficie del catalizador, incrementando la descomposición radicalica del  $\text{H}_2\text{O}_2$  frente a la reacción con la superficie del carbón activo, que provocaría la descomposición del peróxido de hidrógeno en oxígeno y en agua.

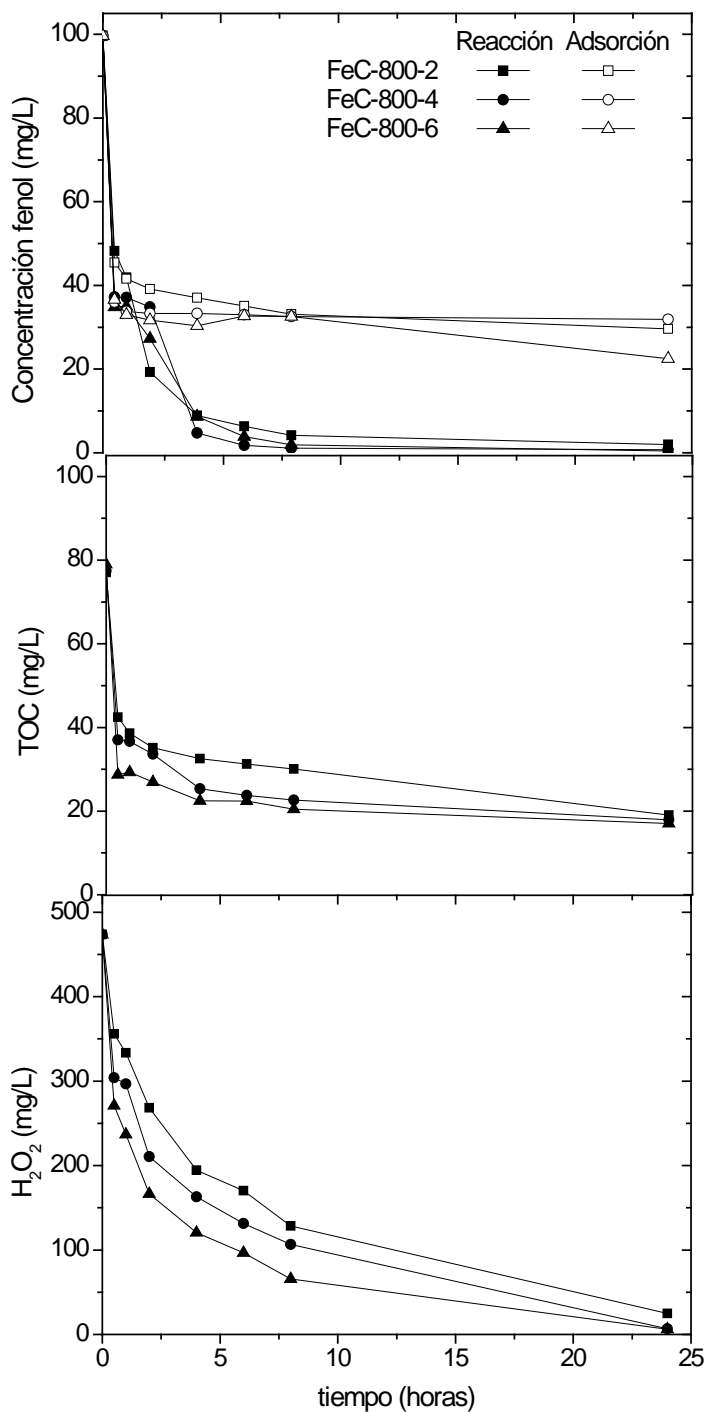
El aumento de la actividad catalítica no tuvo ningún efecto sobre la estabilidad del catalizador, siendo en todos los casos la concentración de hierro en disolución inferior a 0,1 mg/L. Se detectaron concentraciones muy bajas de ácido oxálico transcurridas 24 horas de reacción.

Por encima de 800 °C no se aprecian mejoras significativas en lo referente a la actividad, por lo que se ha considerado que ésta es la temperatura óptima de activación.

#### **4.4.2. Influencia del tiempo de activación sobre la actividad catalítica**

Una vez estudiado el efecto de la temperatura de activación y fijado el óptimo en 800 °C, el siguiente paso ha sido estudiar el efecto del tiempo de activación sobre la actividad catalítica. La Figura 4.9 compara los resultados obtenidos con catalizadores preparados a tiempos de activación de 2, 4 y 6 horas para una temperatura de activación de 800 °C. Al igual que en el caso anterior, se incluyen los resultados obtenidos en ensayos de adsorción. La Tabla 4.6 recoge la evolución de los intermedios de reacción detectados.





**Figura 4.9:** Influencia del tiempo de activación sobre la actividad de los atalizadores desarrollados (500 mg/L catalizador, 100 mg/L fenol, 500 mg/L  $H_2O_2$ , pH<sub>0</sub>: 3, T: 50 °C)

**Tabla 4.6:** Intermedios de reacción detectados resultantes de la apertura del anillo aromático y concentración de hierro lixiviado para los carbones activados durante 2, 4 y 6 horas.

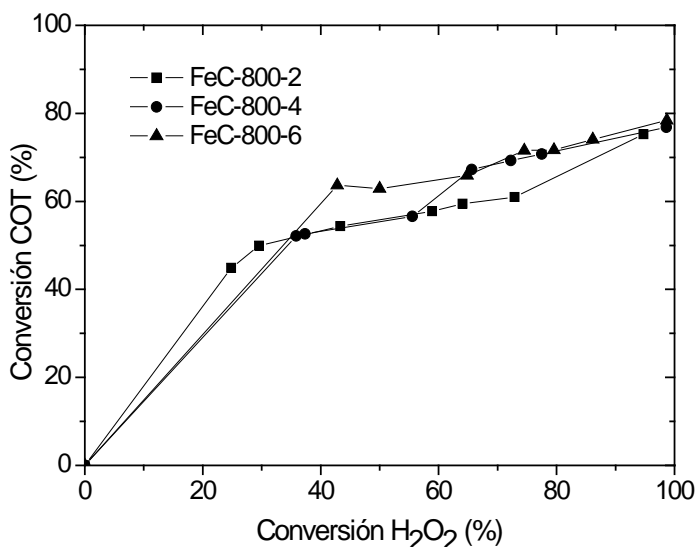
Catalizador	tiempo (h)	Concentraciones (mg/L)							
		Catecol	Hidroquinona	Benzoquinona	Acético	Fórmico	Maleico	Oxálico	Fe <sub>lix</sub>
FeC-800-2	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0
	0,5	0,00	0,55	0,39	0,00	2,42	10,85	0,00	<0,1
	1	0,00	4,45	1,69	0,00	3,02	11,54	0,00	<0,1
	2	0,02	7,90	3,96	2,26	3,99	12,08	0,40	<0,1
	4	0,02	8,93	3,35	9,36	5,81	15,95	1,05	<0,1
	6	0,07	6,37	1,47	14,40	8,55	10,16	5,53	<0,1
	8	0,00	3,77	0,22	2,09	4,82	9,67	5,38	<0,1
	24	0,00	1,13	0,25	0,00	4,06	8,58	5,07	<0,1
FeC-800-4	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0
	0,5	0,00	0,23	0,00	0,00	1,48	4,22	1,37	<0,1
	1	0,00	0,24	0,09	3,09	2,70	4,94	1,84	<0,1
	2	0,09	0,28	0,12	4,58	4,83	10,75	3,26	<0,1

**Tabla 4.6:** Intermedios de reacción detectados resultantes de la apertura del anillo aromático y concentración de hierro lixiviado para los carbones activados durante 2, 4 y 6 horas.

Catalizador	tiempo (h)	Concentraciones (mg/L)							
		Catecol	Hidroquinona	Benzoquinona	Acético	Fórmico	Maleico	Oxálico	Fe <sub>lix</sub>
	4	0,21	4,03	1,72	4,72	10,06	14,97	3,25	<0,1
	6	0,18	0,72	0,27	9,38	9,80	3,07	4,93	<0,1
	8	0,00	0,27	0,15	8,03	8,25	1,55	4,67	<0,1
	24	0,00	0,20	0,00	2,67	3,53	1,00	5,45	<0,1
FeC-800-6	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0
	0,5	0,00	0,28	0,04	0,00	2,47	2,00	0,00	<0,1
	1	0,00	0,31	0,74	0,00	2,78	19,45	0,00	<0,1
	2	0,02	0,78	1,45	6,13	3,87	16,41	0,00	<0,1
	4	0,18	5,77	2,93	11,92	5,63	9,81	1,02	<0,1
	6	0,04	5,24	1,34	14,28	7,19	6,94	2,81	<0,1
	8	0,03	2,77	0,48	17,06	8,57	6,58	3,71	<0,1
	24	0,00	0,33	0,30	13,21	8,25	6,09	5,23	<0,1

Los perfiles de fenol y COT ponen de manifiesto que los tres catalizadores presentan una actividad catalítica muy parecida, si bien se incrementa, aunque muy ligeramente, al aumentar el tiempo de activación. Transcurridas 24 horas de reacción, la conversión de  $\text{H}_2\text{O}_2$  fue prácticamente completa en los tres casos. Como se ha comentado anteriormente, la primera etapa del proceso es la adsorción del fenol sobre la superficie del catalizador. A partir de este punto, el fenol adsorbido es oxidado por los radicales  $\text{HO}\bullet$  generados por descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Con respecto a los intermedios generados en la reacción, no se observan diferencias significativas al utilizar catalizadores activados durante tiempos mayores.

En lo referente a la estabilidad del catalizador, la lixiviación de la fase activa fue despreciable ( $< 0,1 \text{ mg Fe/L}$ ) en todos los casos, lo que indica que el tiempo de activación, en el intervalo estudiado, no influye en la estabilidad del catalizador. En la Figura 4.10 se compara la evolución de COT frente a la descomposición de peróxido de hidrógeno.



**Figura 4.10:** Conversión de COT frente a la descomposición de  $H_2O_2$

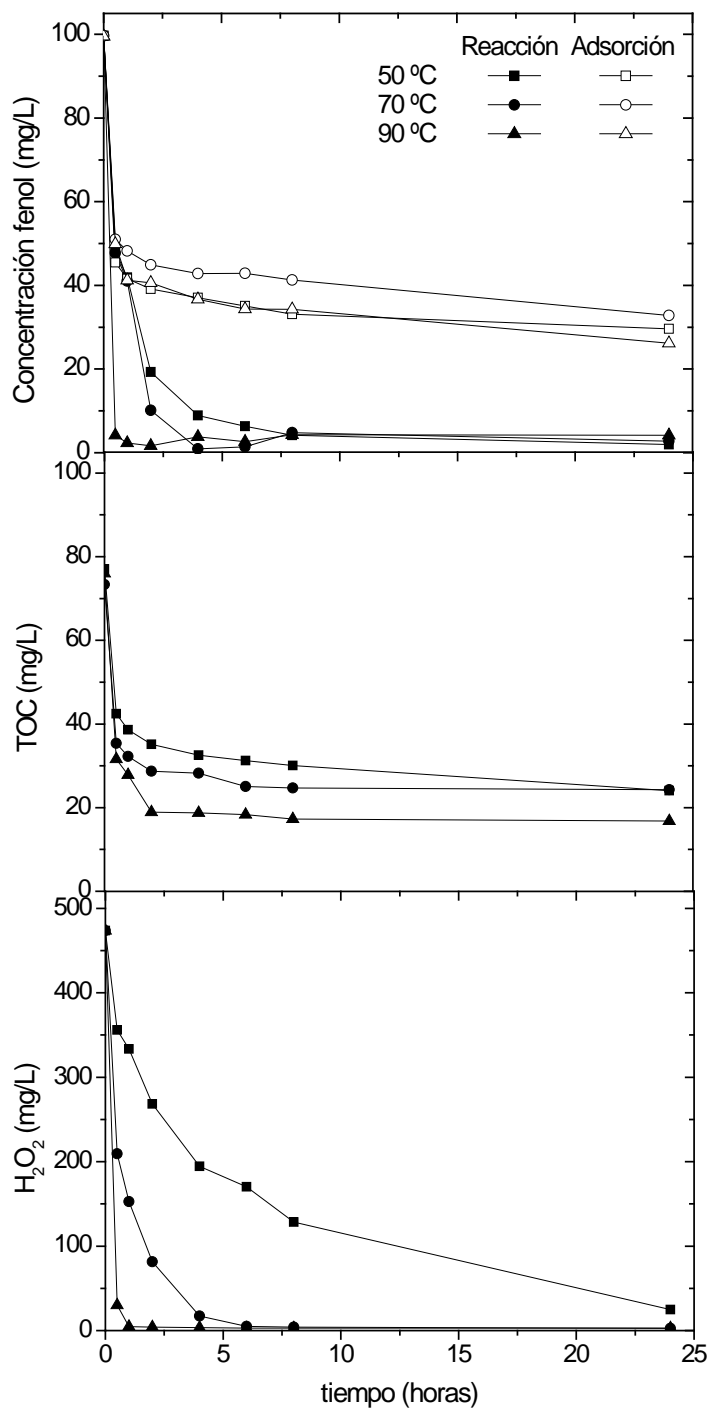
Tal y como se observa en esta figura y a diferencia de lo que ocurriría en el caso de la temperatura de activación, el tiempo de activación apenas influye sobre la cantidad de COT convertida por unidad de  $H_2O_2$  descompuesta. Por ello, dadas las escasas diferencias de actividad y estabilidad entre esos tres catalizadores, se ha considerado 2 horas como tiempo óptimo de activación, teniendo en cuenta para ello el menor tiempo de activación necesario y, por lo tanto, un menor consumo energético.

#### 4.4.3. Influencia de la temperatura de la reacción Fenton sobre la actividad catalítica

Las conversiones de fenol y COT obtenidas con el catalizador FeC-800-2 a 50 °C fueron comparables a las alcanzadas con el catalizador Fe/CA preparado por impregnación incipiente. No obstante la cinética de ambos

catalizadores difiere considerablemente, al igual que la estabilidad. Así, mientras que con el catalizador Fe/CA se alcanza la completa eliminación de fenol y una reducción del COT del 83 % (Zazo J. A. y col., 2006) tras 4 horas de reacción, con el catalizador FeC-800-2 son necesarios tiempos de reacción del orden de 24 horas. Esta diferencia se explica por el menor contenido en hierro (< 1 % en FeC-800-2 frente al 4 % en Fe/CA) y por la diferente estructura porosa, mucho más microporosa en el caso del catalizador preparado por activación química de lignina, lo que dificulta el acceso del  $\text{H}_2\text{O}_2$  a los centros activos. Por el contrario, estos catalizadores muestran una excelente estabilidad frente a una lixiviación cercana al 10 % para los catalizadores preparados por impregnación a humedad incipiente en las mismas condiciones de reacción.

Con el objeto de aumentar la velocidad del proceso, se han realizado experimentos de oxidación a temperaturas de reacción de 50, 70 y 90 °C empleando FeC-800-2. Los resultados obtenidos se recogen en la Figura 4.11. La Tabla 4.7 recoge la evolución de los intermedios de reacción detectados.



**Figura 4.11:** Influencia de la temperatura de operación sobre la actividad de los catalizadores desarrollados (500 mg/L catalizador, 100 mg/L fenol, 500 mg/L  $H_2O_2$ ,  $pH_o$ : 3)

**Tabla 4.7:** Intermedios de reacción detectados resultantes de la apertura del anillo aromático y concentración de hierro lixiviado para el catalizador FeC-800-2 durante diferentes temperaturas en el medio de reacción.

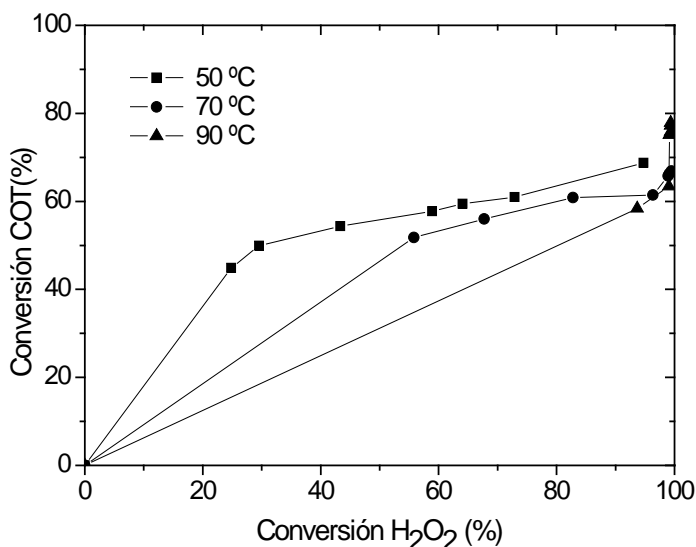
Catalizador	T <sub>reacción</sub> (°C)	tiempo (h)	Concentraciones (mg/L)							
			Catecol	Hidroquinona	BQ	Acético	Fórmico	Maleico	Oxálico	Fe <sub>lix</sub>
FeC-800-2	50	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0
		0,5	0,00	0,55	0,39	0,00	2,42	10,85	0,00	<0,1
		1	0,00	4,45	1,69	0,00	3,02	11,54	0,00	<0,1
		2	0,02	7,90	3,96	2,26	3,99	12,08	0,40	<0,1
		4	0,02	8,93	3,35	9,36	5,81	15,95	1,05	<0,1
		6	0,07	6,37	1,47	14,40	8,55	10,16	5,53	<0,1
		8	0,00	3,77	0,22	2,09	4,82	9,67	5,38	<0,1
		24	0,00	1,13	0,25	0,00	4,06	8,58	5,07	<0,1
	70	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0
		0,5	0,00	0,28	0,29	0,00	1,59	7,26	0,00	<0,1
		1	0,00	0,28	0,46	5,26	1,78	8,12	0,00	<0,1
		2	0,01	1,36	1,84	5,74	12,17	20,97	1,15	<0,1



**Tabla 4.7:** Intermedios de reacción detectados resultantes de la apertura del anillo aromático y concentración de hierro lixiviado para el catalizador FeC-800-2 durante diferentes temperaturas en el medio de reacción.

Catalizador	T <sub>reacción</sub> (°C)	tiempo (h)	Concentraciones (mg/L)							
			Catecol	Hidroquinona	BQ	Acético	Fórmico	Maleico	Oxálico	Fe <sub>lix</sub>
FeC-800-2		4	0,59	1,61	1,47	6,54	8,57	26,55	4,72	<0,1
		6	0,06	6,37	0,22	2,00	6,56	15,16	4,99	<0,1
		8	0,07	3,77	0,20	0,00	6,47	8,45	5,23	<0,1
		24	0,00	1,13	0,25	0,00	2,12	4,54	6,00	<0,1
	90	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0
		0,5	0,32	0,05	0,55	1,61	4,17	3,21	0,16	<0,1
		1	5,51	0,03	4,26	1,83	4,44	8,2	0,52	<0,1
		2	1,76	0,01	1,24	1,64	8,03	13,2	2,30	<0,1
		4	0,95	0,01	0,79	2,36	11,72	17,7	3,34	<0,1
		6	0,55	0,00	0,55	1,95	10,09	14,2	4,88	<0,1
		8	0,41	0,00	0,35	1,67	9,78	12	5,81	<0,1
		24	0,28	0,00	0,26	1,53	9,53	9,5	6,53	<0,1

Como cabría esperar, el aumento de la temperatura acelera significativamente la velocidad de eliminación de fenol, alcanzándose una casi completa conversión de fenol en menos de una hora de reacción cuando los experimentos se llevan a cabo a 70 y 90 °C. También se produce un ligero incremento en la conversión de COT, que disminuye un 75 % a las 4 horas de reacción a 90 °C. Esta tendencia contrasta con la observada en la eliminación de fenol por adsorción. Al aumentar la temperatura hasta los 70 °C, la adsorción de fenol disminuye con respecto a los ensayos realizados a 50 °C, lo que indicaría que, para ese intervalo de temperaturas, se trataría de un proceso de fisisorción. Sin embargo, al aumentar la temperatura hasta 90 °C, se incrementa la adsorción de fenol (hasta valores próximos a los alcanzados operando a 50 °C), invirtiendo esta tendencia. Este cambio se explica por la aparición de reacciones de acoplamiento oxidativo de fenol sobre la superficie del catalizador, que se ve favorecido por el aumento de la temperatura y la presencia de altas concentraciones de  $O_2$  disuelto en el medio (debido a la descomposición del  $H_2O_2$  sobre la superficie del carbón activo y a la agitación del medio de reacción). Estos polímeros quedan adsorbidos sobre la superficie del catalizador, bloqueando el acceso a los centros activos y dificultando su posterior reutilización. El aumento de la temperatura también afecta a la velocidad de descomposición del  $H_2O_2$ . Así, trabajando a 90 °C, la conversión de  $H_2O_2$  fue del 100 %, lo que supone el final de la reacción ya que en ausencia de radicales  $HO\bullet$ , no hay eliminación de COT. En la Figura 4.12 se compara la evolución de COT con la de peróxido. Se observa de nuevo cómo la descomposición de peróxido de hidrógeno se produce de una manera más rápida con el aumento de la temperatura en el medio de reacción.



**Figura 4.12:** Conversión de COT frente a la descomposición de  $H_2O_2$

Con respecto a los intermedios de reacción detectados, al aumentar la temperatura de reacción no se produce un aumento significativo de intermedios aromáticos. Sin embargo sí se observa un aumento de la concentración de los ácidos fórmico, maleico y oxálico, lo que indica un mayor grado de mineralización de fenol con la temperatura del medio de reacción.

En términos de estabilidad, la lixiviación de la fase activa es insignificante, inferior al 0,1 %, valor que confirma la estabilidad de estos catalizadores, característica que constituye su principal ventaja.

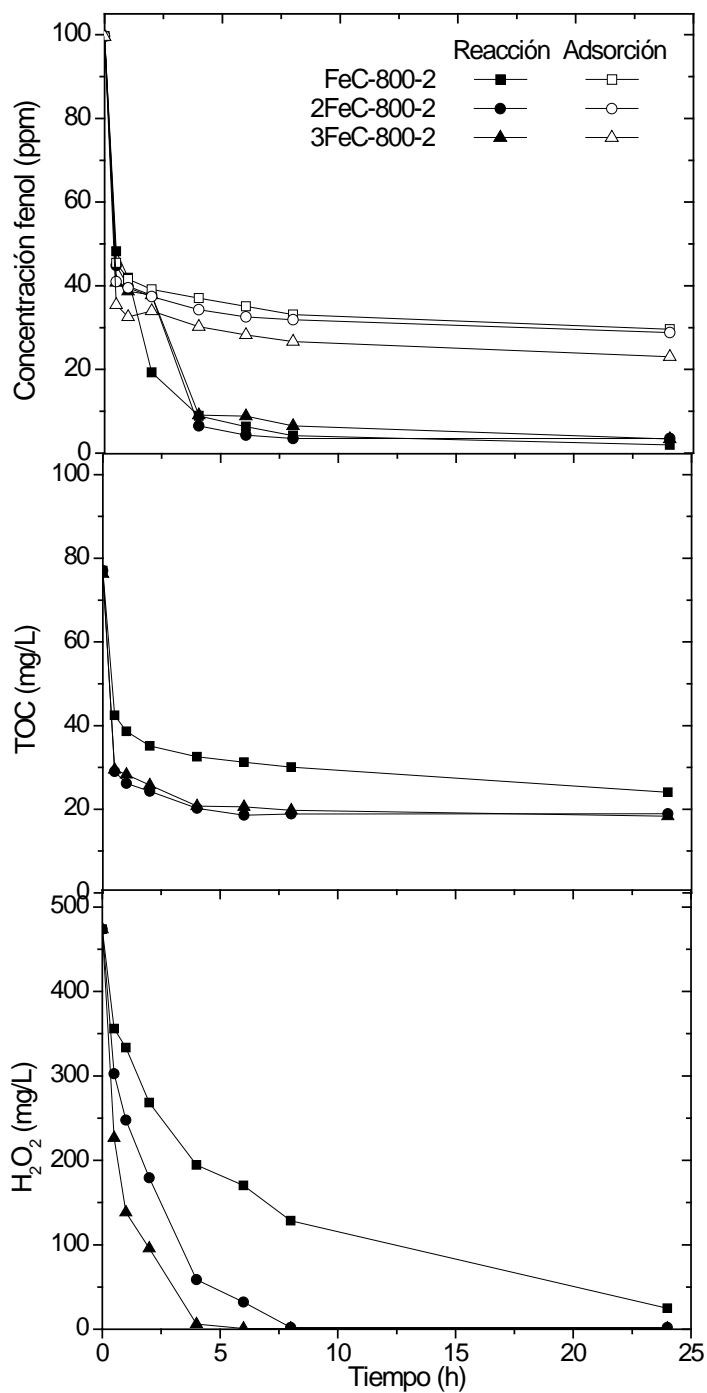
En base a los resultados obtenidos, aunque la reacción es más eficiente a mayores temperaturas, se ha elegido trabajar a 50 °C debido a la posibilidad de formación de reacciones de acoplamiento oxidativo que se puedan producir sobre la superficie del catalizador. Este hecho hay que

tenerlo en cuenta a la hora de realizar experimentos en continuo, ya que se puede provocar una rápida desactivación del catalizador debido al ensuciamiento de su superficie.

#### **4.4.4. Influencia de la relación del precursor $\text{FeCl}_3/\text{LK}$ sobre la actividad catalítica.**

La actividad de los catalizadores FeC está claramente condicionada por su reducido contenido en fase activa, inferior al 1 % en peso de hierro, y por el marcado carácter microporoso de su estructura. Ambos factores dificultan la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$  en radicales  $\text{HO}\bullet$  y por lo tanto afectan a la eficacia de los catalizadores.

Una primera alternativa para mejorar esta actividad es actuar sobre el porcentaje de fase activa sin comprometer la estabilidad. Para ello, se han preparado catalizadores incrementando la relación  $\text{FeCl}_3/\text{LK}$  inicial hasta valores de 4,8 gramos de cloruro de hierro por cada gramo de lignina kraft. El porcentaje en hierro del precursor de los catalizadores se incrementó hasta 16 y 21 % para alcanzar relaciones  $\text{FeCl}_3/\text{LK}$  de 2 y 3 respectivamente. El procedimiento para la preparación de estos catalizadores fue similar al empleado para relaciones  $\text{Fe}/\text{LK}$  iguales a 1. Se emplearon temperaturas y tiempos de activación de 800 °C y 2 horas. Las concentraciones de hierro detectadas en los catalizadores con relaciones  $\text{FeCl}_3/\text{LK}$  de 2 y 3, después de lavarlos con ácido, fueron de 1,9 y 2,3 % respectivamente. Los experimentos de oxidación se llevaron a cabo a 50 °C. Los resultados se muestran en la Figura 4.13.



**Figura 4.13:** Influencia de la proporción del precursor sobre la actividad de los catalizadores desarrollados (500 mg/L catalizador, 100 mg/L fenol, 500 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH<sub>0</sub>: 3)

**Tabla 4.8:** Intermedios de reacción detectados resultantes de la apertura del anillo aromático y concentración de hierro lixiviado para los carbones con diferentes proporciones de precursor.

Catalizador	Proporción (Fe/LK)	tiempo (h)	Concentraciones (mg/L)							
			Catecol	Hidroquinona	BQ	Acético	Fórmico	Maleico	Oxálico	Fe <sub>lix</sub>
FeC-800-2	1	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0
		0,5	0,00	0,55	0,39	0,00	2,42	10,85	0,00	<0,1
		1	0,00	4,45	1,69	0,00	3,02	11,54	0,00	<0,1
		2	0,02	7,90	3,96	2,26	3,99	12,08	0,40	<0,1
		4	0,02	8,93	3,35	9,36	5,81	15,95	1,05	<0,1
		6	0,07	6,37	1,47	14,40	8,55	10,16	5,53	<0,1
		8	0,00	3,77	0,22	2,09	4,82	9,67	5,38	<0,1
		24	0,00	1,13	0,25	0,00	4,06	8,58	5,07	<0,1
	2	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0
		0,5	0,00	0,00	0,54	6,00	1,51	17,45	0,00	1,07
		1	0,00	0,65	1,04	13,00	3,33	18,22	0,00	1,46
		2	0,12	2,16	3,53	4,57	4,52	16,07	0,83	1,34

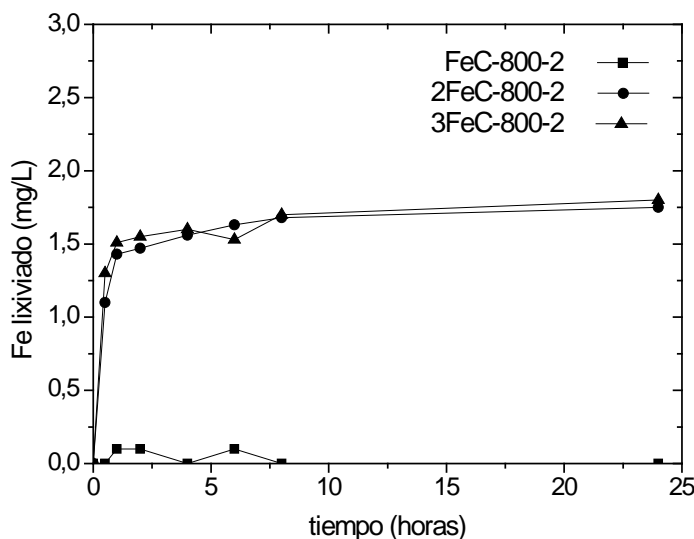
**Tabla 4.8:** Intermedios de reacción detectados resultantes de la apertura del anillo aromático y concentración de hierro lixiviado para los carbones con diferentes proporciones de precursor.

Catalizador	Proporción (Fe/LK)	tiempo (h)	Concentraciones (mg/L)							
			Catecol	Hidroquinona	BQ	Acético	Fórmico	Maleico	Oxálico	Fe <sub>lix</sub>
FeC-800-2		4	0,15	1,32	3,83	4,05	6,65	6,80	2,95	1,41
		6	0,43	0,68	1,63	3,79	8,87	5,83	4,89	2,38
		8	0,69	0,40	0,38	2,38	5,21	5,82	5,81	1,53
		24	0,67	0,24	0,43	2,23	5,06	5,21	5,66	1,66
	3	0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0
		0,5	0,00	0,00	1,37	0,00	1,94	3,67	0,00	1,17
		1	0,00	0,27	1,39	0,00	3,95	11,26	0,00	1,19
		2	0,16	2,64	1,70	0,04	4,70	14,20	2,00	1,32
		4	0,29	4,76	2,77	3,23	5,42	13,87	2,80	1,45
		6	0,13	2,57	1,76	4,55	7,94	4,95	3,30	1,44
		8	0,10	1,64	1,58	0,00	5,59	3,87	4,91	1,51
		24	0,12	0,42	1,65	0,00	4,39	2,26	5,60	1,75

El aumento en el porcentaje de hierro (1,9 y 2,3 % para relaciones de 2 y 3 respectivamente), provocó un incremento en la velocidad de descomposición de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , lo que se tradujo en una mayor velocidad de eliminación de fenol y de conversión de COT. Estos resultados indicarían que, como cabría esperar, un mayor porcentaje de hierro se traduce en una mayor producción de radicales  $\text{HO}\bullet$ . Además, tal y como se recoge en la Tabla 4.8, al utilizar catalizadores con mayor proporción de hierro, se produce un aumento de intermedios de reacción.

Sin embargo, este aumento de la eficacia del catalizador se ve acompañado por un importante pérdida de estabilidad (Figura 4.14) como queda de manifiesto con la evolución de la concentración de hierro en disolución para estos tres catalizadores. Por otro lado, las altas concentraciones de hierro en disolución desde los primeros momentos de reacción podrían indicar que las diferencias observadas en lo referente a la actividad catalítica fueran debidas a la contribución de catalísis homogénea.





**Figura 4.14:** Lixiviación de Fe durante el transcurso de la reacción de los catalizadores preparados bajo diferentes proporciones de Fe/LK (500 mg/L catalizador, 100 mg/L fenol, 500 mg/L  $H_2O_2$ , pH<sub>0</sub>: 3)

En base a estos resultados se desechó esta alternativa para mejorar la actividad de los catalizadores FeC.

#### 4.4.5. Influencia de la activación con el agente gasificante $CO_2$ .

Como ha quedado de manifiesto a lo largo de este capítulo, existe una relación directa entre la estructura porosa de los catalizadores y su actividad catalítica, de modo que una mayor proporción de mesoporos favorece la accesibilidad del  $H_2O_2$  a los centros activos y, por lo tanto, la producción de radicales  $HO\bullet$ .

Por este motivo, se ha considerado la posibilidad de someter a los catalizadores FeC a tratamientos adicionales para aumentar su mesoporosidad. Para ello, el catalizador FeC-800-2 se activó con una corriente de  $CO_2$  durante 2 horas a 800 °C. Este nuevo catalizador se

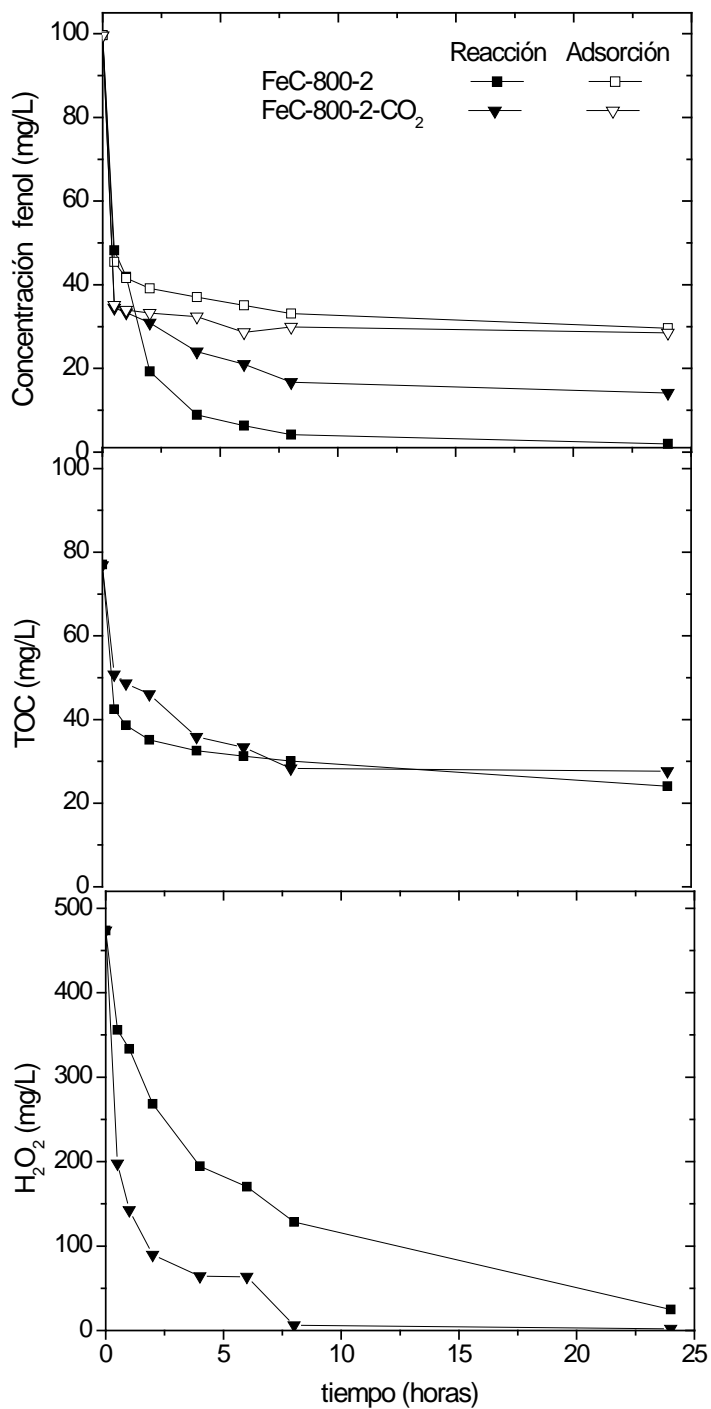
denominó FeC-800-2-CO<sub>2</sub>. En la Tabla 4.9 se recoge la caracterización de este sólido.

**Tabla 4.9:** Valores de estructura porosa del catalizador FeC-800-2-CO<sub>2</sub>.

Nomenclatura	A <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	A <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>mi</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>me</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
FeC-800-2-CO <sub>2</sub>	1220	86	0,51	0,07

Tal y como se observa, al contrario de lo esperado, la activación con CO<sub>2</sub> no supone un incremento en el porcentaje de mesoporos, lo que en principio no debería permitir mejorar la actividad catalítica.

En la Figura 4.15 se recogen los resultados obtenidos en la oxidación de fenol con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> empleando el catalizador FeC-800-2-CO<sub>2</sub>. Estos resultados se comparan con el catalizador FeC-800-2. Los experimentos se llevaron a cabo en reactores tanque y en condiciones similares a las empleadas con anterioridad (T: 50 °C; pH<sub>inicial</sub>: 3). En la Tabla 4.10 se muestran los intermedios de reacción detectados.



**Figura 4.15:** Influencia de la preparación de CA con CO<sub>2</sub> a partir de diferentes precursores (500 mg/L catalizador, 100 mg/L fenol, 500 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH<sub>0</sub>: 3)

**Tabla 4.10:** Intermedios de reacción detectados resultantes de la apertura del anillo aromático y concentración de hierro lixiviado para el catalizador FeC-800-2-CO<sub>2</sub>.

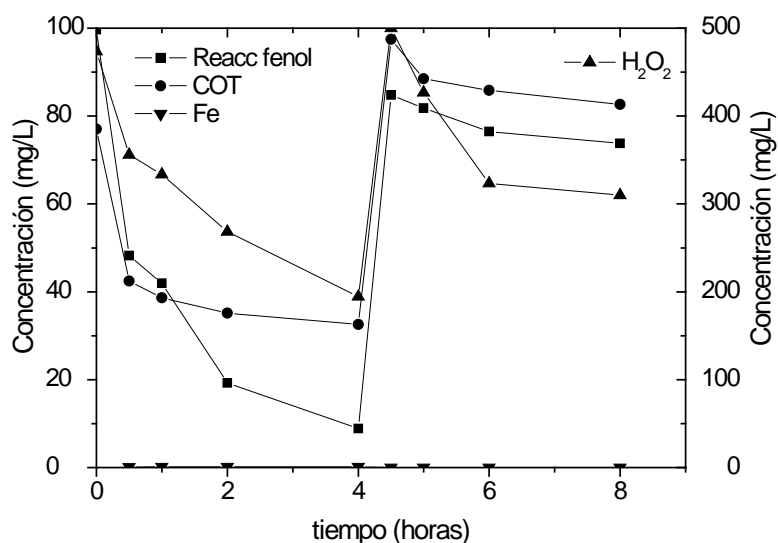
t (h)	Concentraciones (mg/L)							
	CQI	HQ	BQ	Acético	Fórmico	Maleico	Oxálico	Fe <sub>lix</sub>
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0
0,5	0,00	0,00	1,57	0,00	1,91	9,26	0,00	<0,1
1	0,00	0,00	1,69	3,73	3,77	10,94	0,23	<0,1
2	0,06	0,00	1,82	4,11	4,67	12,83	0,45	<0,1
4	0,18	0,08	2,24	8,31	4,99	14,68	0,63	<0,1
6	0,03	0,07	2,92	4,99	3,91	5,06	0,50	<0,1
8	0,00	0,06	2,86	3,49	3,61	3,10	0,83	<0,1
24	0,00	0,00	1,37	0,00	0,78	0,00	1,10	<0,1

Como se puede observar a partir de los datos mostrados en la Figura 4.15 y en la Tabla 4.10, la actividad catalítica no aumenta con el tratamiento con CO<sub>2</sub>, lo que se explica por la escasa influencia de este tratamiento sobre el volumen de mesoporos. Por lo tanto esta alternativa también se ha desestimado.

#### 4.5. Regeneración de los catalizadores.

En el presente apartado se ha estudiado la posibilidad de reutilizar el catalizador en diversos ensayos con el propósito de aumentar la vida útil del mismo. En un primer momento los experimentos se han realizado utilizando el catalizador sin ningún tipo de tratamiento de regeneración entre cada ensayo. Los experimentos se llevaron a cabo empleando el catalizador FeC-800-2, a una temperatura de 50 °C y un tiempo de reacción de 4 horas. Trancurridas este tiempo, se vuelven a introducir

100 mg/L de fenol y se ajusta la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Los resultados obtenidos se recogen en la Figura 4.16 (evolución de fenol, COT,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y Fe lixiviado) y en la Tabla 4.11 (intermedios de reacción).



**Figura 4.16:** Experimentación por cargas del catalizador FeC-800-2 en reactor discontinuo a 50 °C por cargas.

**Tabla 4.11:** Intermedios de reacción detectados durante la adición de cargas.

Tiempo (h)	Concentraciones (mg/L)			
	Acético	Fórmico	Maleico	Oxálico
0	0,00	0,00	0,00	0,00
0,5	0,00	2,42	10,85	0,00
1	0,00	3,02	11,54	0,00
2	2,26	3,99	12,08	0,40
4	9,36	5,81	15,95	1,05
4,5	5,90	8,70	15,05	1,00
5	6,80	9,10	12,29	1,00
6	2,40	9,30	10,42	1,00
8	3,30	9,60	10.50	1,00

Los resultados obtenidos indican que la actividad catalítica disminuye significativamente tras cada ciclo de reacción. La caracterización del catalizador al finalizar cada ciclo de reacción (Tabla 4.12) pone de manifiesto una drástica reducción de la superficie externa y del volumen de micro y mesoporos. Este hecho indicaría que la desactivación del catalizador está directamente relacionada con la presencia de compuestos adsorbidos sobre la superficie del catalizador, que imposibilitan la reacción entre el  $\text{H}_2\text{O}_2$  y los centros activos para generar radicales  $\text{HO}\bullet$ .

**Tabla 4.12:** Caracterización superficial del CA FeC-800-2 antes y después de su empleo en la reacción de eliminación de fenol.

Muestra	A <sub>B.E.T.</sub> (m <sup>2</sup> / g)	A <sub>t</sub> (m <sup>2</sup> / g)	V <sub>mi</sub> (cc/g)	V <sub>me</sub> (cc/g)
FeC-800-2	791	26	0,34	0,02
Después de 1 ciclo	21	21	0,00	0,00
Después de 2 ciclos	11	11	0,00	0,00

Como alternativa para eliminar estos depósitos, el catalizador se ha sometido a un tratamiento intermedio de regeneración con NaOH (6 N) durante 2,5 horas a 90 °C, seguido de un tratamiento con ultrasonidos durante 0,5 horas y posterior lavado hasta neutralidad. En la Tabla 4.13 se muestran los valores obtenidos de COT, fenol y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tras cuatro horas de reacción.

**Tabla 4.13:** Concentraciones residuales tras 4 horas de reacción a lo largo de tres ciclos de reacción utilizando FeC-800-2 (Condiciones iniciales de operación para cada ciclo: 100 mg/L fenol, 500 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0,025 g de FeC-800-2)

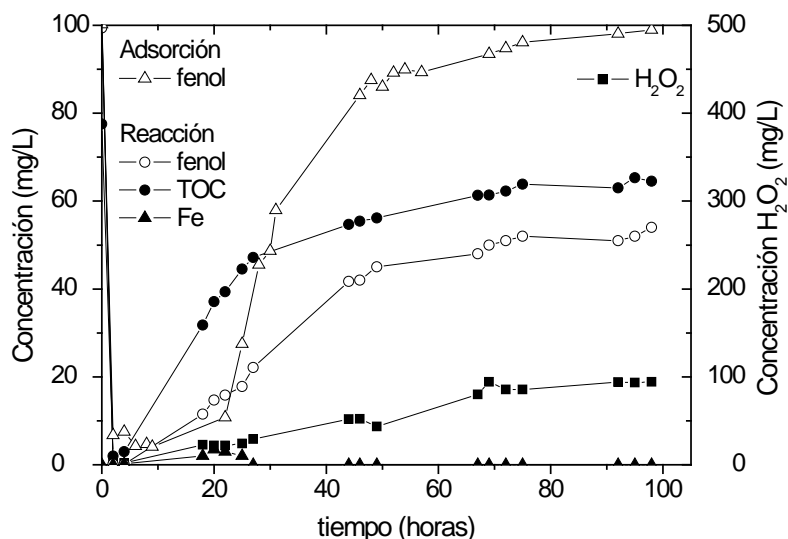
Reacción	Concentraciones (mg/L)		
	COT	Fenol	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
1 ciclo	23	3	25
2 ciclos	35	32	78
3 ciclos	50	47	78

A pesar de la etapa de regeneración a la que se ha sometido al catalizador, los resultados obtenidos muestran una progresiva pérdida de actividad del catalizador a medida que se va utilizando, aumentando los valores de fenol, COT y  $\text{H}_2\text{O}_2$  residuales al final de cada ciclo. No obstante estos resultados obtenidos son sensiblemente mejores que los que se han obtenido cuando el catalizador se emplea sin etapa intermedia de regeneración.

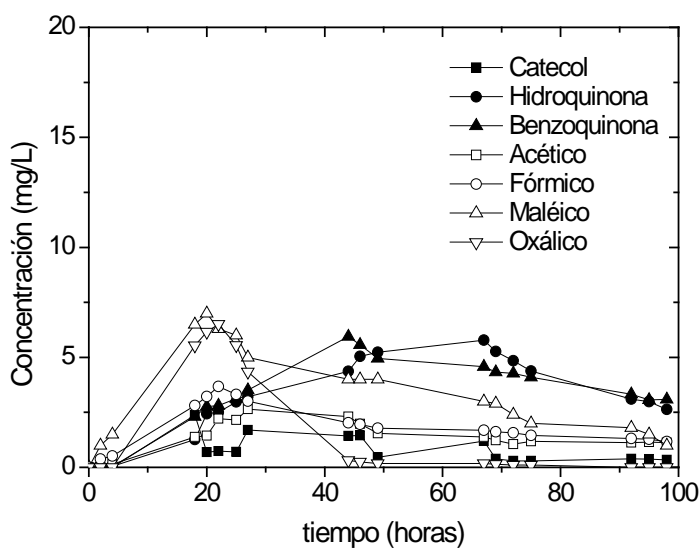
#### **4.6. Experimentación en continuo**

Con vistas a una aplicación industrial, es imprescindible analizar la conducta del catalizador en ensayos en continuo. Las Figura 4.17 y 4.18 recogen la evolución del COT y de las concentraciones de fenol,  $\text{H}_2\text{O}_2$  y Fe lixiviado, y los intermedios de reacción, respectivamente, en experimentos de oxidación en continuo a 50 °C durante 100 horas de reacción utilizando el catalizador FeC-800-2. A modo de comparación, se incluye la evolución de la concentración de fenol en ensayos de adsorción, que se llevaron a cabo en las mismas condiciones sin adicionar  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Se han ensayado temperaturas entre 50 y 90 °C. Cuando la reacción se lleva a cabo a temperaturas superiores a 50 °C se observa una rápida desactivación del catalizador debido a la formación de polímeros sobre la superficie, consecuencia de reacciones de polimerización oxidativa (oxidative coupling reaction) del fenol/intermedios aromáticos favorecidas por el aumento de la temperatura y por la presencia de oxígeno proveniente de la descomposición del  $\text{H}_2\text{O}_2$ .





**Figura 4.17:** Resultados obtenidos en experimentos en continuo del catalizador FeC-800-2 ( $[fenol]_0$ : 100 mg/L,  $[H_2O_2]_0$ : 500 mg/L (cantidad estequiométrica),  $W_{catalizador}$ : 5 g/L,  $t_{RH}$ : 200 min,  $Q$ : 100 mL/h,  $T$ : 50 °C,  $pH_0$ : 3).



**Figura 4.18:** Intermedios de reacción detectados durante la mineralización del fenol.

Como se puede observar, durante las primeras 80 horas, la reducción de fenol y COT se produce no sólo por oxidación sino también por adsorción sobre la superficie del catalizador. Transcurrido este tiempo, la contribución de la adsorción comienza a ser insignificante y el sistema alcanza un estado pseudo estacionario, como indican los valores de fenol, TOC y  $H_2O_2$ . El análisis estructural del catalizador una vez finalizada la reacción muestra un dramático descenso de la superficie BET, debido a la presencia de compuestos adsorbidos sobre su superficie. Transcurridas 100 horas de reacción, se alcanzaron conversiones de 50, 25 y 80 % aproximadamente para el fenol, COT y  $H_2O_2$ , respectivamente, momento en el cual la lixiviación total de Fe durante todo el experimento fue inferior al 5 %.

Con respecto a los intermedios de reacción, las concentraciones de intermedios aromáticos son muy bajas a lo largo de toda la experimentación, inferiores a 5 mg/L. No obstante hay que tener en cuenta que un porcentaje de estos intermedios aromáticos formados permanecen fisisorbidos sobre la superficie del catalizador.

Los ácidos de cadena corta, en especial el ácido maleico muestra máximos durante las primeras 20 horas de reacción, momento a partir del cual su concentración empieza a disminuir ligeramente hasta alcanzar un valor más o menos constante pasadas las 100 horas de reacción. Como ya se ha comentado, los ácidos de cadena corta, a diferencia de los intermedios aromáticos, apenas se adsorben sobre la superficie del catalizador.

Los resultados obtenidos corroboran la actividad catalítica y la estabilidad en experimentos en continuo del catalizador FeC preparado por activación química a partir de lignina y  $\text{FeCl}_3$ . La velocidad de eliminación de fenol y la reducción del COT son sensiblemente inferiores a las obtenidas con un catalizador Fe/CA (4 % Fe) convencional preparado por impregnación a humedad incipiente (Zazo J. A. y col., 2006), aunque en ese caso, la lixiviación en la fase activa ascendió hasta un 50 % en las mismas condiciones. Esta menor actividad parece estar relacionada con la dificultad del  $\text{H}_2\text{O}_2$  para acceder a los centros activos y descomponerse en radicales  $\text{HO}\bullet$ , debido a la escasa mesoporosidad del sólido y a la menor cantidad de hierro en el catalizador.



**5. OBTENCIÓN DE MATERIALES  
MESOPOROSOS ORDENADOS A PARTIR  
DE LIGNINA KRAFT MEDIANTE  
EMPLEO DE MOLDES.**



## **5. OBTENCIÓN DE MATERIALES MESOPOROSOS ORDENADOS A PARTIR DE LIGNINA KRAFT MEDIANTE EMPLEO DE MOLDES**

En este apartado se aborda la preparación de carbón activo a partir de lignina kraft libre de cenizas mediante métodos basados en el empleo de moldes (template methods). Mediante esta técnica es posible obtener materiales mesoporosos con un alto grado de ordenamiento (OMM, ordered mesoporous materials) (Ryoo R. y col., 2001). Esta técnica consiste en mezclar el material que se va a utilizar como precursor de CA con un agente formador de porosidad que actúa como plantilla ya que va a dirigir la forma en la que carbonizan las moléculas precursoras del CA durante el tratamiento térmico, de tal modo que tras la eliminación del molde, que actúa como réplica inversa, se obtiene CA con una forma que previamente se había determinado. En función del tipo de plantilla o molde empleado, podemos distinguir entre métodos duros (HTM, hard template methods) y métodos blandos (STM, soft template methods). En los métodos HTM se utilizan como molde materiales resistentes a altas temperaturas, que tras la etapa de activación permanecen unidos al carbón activo, y que por tanto es necesario eliminar. Como ejemplo de estos materiales, podemos citar esferas de sílice con diámetro del orden de mesoporos, que se eliminan posteriormente del carbón activo formado mediante lavado con HF o con NaOH. En el presente trabajo se ha empleado este material como plantilla. En los métodos STM, se emplean moléculas orgánicas que en disolución acuosa se reagrupan en forma de micelas o cilindros cuyos tamaños son del orden de los mesoporos. Estas disoluciones se mezclan con el precursor del CA, y tras evaporación del disolvente, se procede a la activación de dicha mezcla. Al aumentar la

temperatura se eliminan las moléculas orgánicas, generando vacantes que corresponden a los mesoporos en el material que se está carbonizando. De este modo se pueden obtener CA con un gran abanico de posibles formas y tamaños de mesoporos.

Generalmente mediante esta técnica se utiliza como precursor de CA moléculas orgánicas que contengan un elevado porcentaje en carbono y que sean de pequeño tamaño. El fenol se utiliza comúnmente, de tal modo que durante la carbonización comienza a polimerizar consigo mismo para formar la malla carbonosa. Sin embargo, en el presente trabajo se ha utilizado lignina kraft libre de cenizas, que es un polímero de un elevado peso molecular (Figura 1.4), por lo que no puede autoensamblarse alrededor de un material que actúe como plantilla durante un proceso térmico. Por lo tanto, antes de mezclar el polímero de lignina con cualquier tipo de molde, es necesario romper sus enlaces arilglicerol- $\beta$ -O-4 aril eter en unidades menores para facilitar su autoensamblaje a modo de réplica inversa alrededor del molde.

El mezclado del precursor de CA con el molde se puede realizar en medio ácido o básico. Los experimentos se han realizado en medio ácido debido a que bajo estas condiciones se favorece la polimerización del formaldehído, facilitándose por tanto las reacciones de polimerización del precursor de CA así como la reorganización de las moléculas orgánicas que actúan como molde en forma de micelas o cilindros (método STP). Por este motivo se buscaron las condiciones en las que el polímero de lignina permanezca soluble y fragmentado en unidades menores en medio ácido.



Mediante espectroscopía de dispersión de luz dinámica se midió el tamaño de partícula de la lignina kraft libre de cenizas en disolución acuosa a pH ácido, neutro y básico. No se ha detectado señal a pH ácido y neutro ya que se forma un precipitado. En medio básico se detecta señal ya que la lignina se fragmenta y disuelve, debido a la presencia de iones hidroxilo fuertemente nucleófilos (Molina-Sabio M. y col., 2004). Para disolver el polímero de lignina se prepararon 3 disoluciones de 0,65g LK/10mL H<sub>2</sub>O cada una, y se aumentó el pH hasta 8 mediante adición de NaOH, NaHCO<sub>3</sub> y amina respectivamente. Posteriormente se introdujeron las muestras en un horno de síntesis microondas durante 2 horas a 80 °C. En la Tabla 5.1 se recogen los valores medidos de cada disolución.

**Tabla 5.1:** Tamaño de partícula de la lignina en función del disolvente utilizado.

Disolución con NaOH		Disolución con NaHCO <sub>3</sub>		Disolución con amina	
tamaño (nm)	% vol	tamaño (nm)	% vol	tamaño (nm)	% vol
pH=8					
244,7	71,2	36,23	59,5	88,03	94,9
3581	18,5	670,4	31,4	4112	5,1
23,97	10,3	3559	9		
pH=8 <sup>a</sup>		pH=6 <sup>b</sup>		pH=6 <sup>b</sup>	
		22,99	80,3	161,2	61,4
29,5	86,4	288,5	16,7	33,74	35,6
333,9	13,6	4258	3	4636	3

<sup>a</sup> muestras antes de tratamiento con microondas

<sup>b</sup> muestras en medio ácido (pH=6) después de tratamiento con microondas

A la vista de los resultados obtenidos, se descartó la disolución de NaOH debido a que el material presenta un elevado tamaño de partícula. Se rebajó el pH en dos unidades a las disoluciones restantes mediante adición gota a gota de HCl diluído y se volvió a medir el tamaño de partícula. Se ha seleccionado la disolución lignina-NaHCO<sub>3</sub> ya que presenta un tamaño de partícula pequeño al disminuir el pH, lo que indica que no se produce polimerización de la muestra.

Una vez obtenida una disolución ácida de lignina de tamaño inferior al del polímero, se añadió el material que actúa como plantilla. A

continuación se secó la mezcla durante 12 horas en estufa de vacío a 80 °C, y posteriormente se carbonizaron las mezclas. En todos los casos la carbonización se realizó de manera muy lenta, en tres etapas, utilizando la siguiente rampa de temperatura:

- Etapa 1: Calentamiento a 2 °C/min hasta 180 °C y mantenimiento de esta temperatura durante 5 horas.
- Etapa 2: Calentamiento a 2 °C/min hasta 400 °C.
- Etapa 3: Calentamiento a 5 °C/min hasta 850 °C y mantenimiento de esta temperatura durante 2 horas.

El aumento de la temperatura se realiza de manera muy lenta para evitar posibles colapsos en la estructura del material que se está activando. Las reacciones de entrecruzamiento y polimerización del precursor de CA se producen a bajas temperaturas. En el caso de las síntesis realizadas mediante métodos blandos (soft template), en la etapa 2 se produce la eliminación del molde, por lo que se produce desarrollo de porosidad en las muestras. A medida que aumenta la temperatura se produce la carbonización de la muestra (Górka J. y col., 2009).

### **5.1. Métodos blandos (Soft Template Methods).**

Se preparó CA a partir de lignina kraft libre de cenizas mediante el empleo de moldes blandos (STM). Se utilizó como plantilla el polímero orgánico pluronic-F127, que al ser surfactante, forma micelas en disolución acuosa. Durante la carbonización de esta mezcla se producen reacciones de entrecruzamiento (cross linking) entre la lignina y la parte hidrófila del polímero. Se estudió la influencia del resorcinol, del

formaldehído y del tipo de disolvente utilizado en la preparación de los CA.

Se prepararon 10 mL disolución de lignina con  $\text{NaHCO}_{3\text{ac}}$  a  $\text{pH}=8$ . Se introdujo la mezcla en microondas durante 2 horas a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A continuación se añadió la plantilla de Pluronic-F127 en diferentes concentraciones. Se añadió agua y EtOH, y se agitaron las muestras hasta disolución completa, y posteriormente se rebajó el pH hasta 6 añadiendo HCl diluido y se mantuvo en agitación durante 1 hora. A continuación se secó la mezcla durante 12 horas a temperatura ambiente seguido de 24 horas en estufa de vacío a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  para eliminar el disolvente de las muestras. Posteriormente se carbonizaron las muestras (tal y como se indica en el apartado anterior) en una corriente de  $20\text{ mL N}_2\text{ (STP)/min}$  con el objetivo de estabilizar el polímero surfactante. En la Tabla 5.2 se indican los pasos realizados. Las muestras resultantes se denominaron del siguiente modo:  $\text{STC/L-x}$ ; donde STC significa soft template carbon, L significa lignina, y x es una letra que distingue los carbones preparados.

**Tabla 5. 2:** Pasos a seguir durante la síntesis soft template de lignina.

Reactivo	STC/L-a	STC/L-b	STC/L-c
Lignina (g)	0,65	1,25	1,25
NaHCO <sub>3ac</sub> (mL)	10	10	10
2 h 80 °C microondas			
F127 (g)	2	2	1,25
Resorcinol (g)	1,25	1,25	0
H <sub>2</sub> O (mL)	2	2	3,3
EtOH (mL)	9,9	9,9	10,9
agitacion hasta completa disolución			
HCl (mL)	1,9	1,9	1,9

Los carbonizados obtenidos se analizaron mediante difracción de rayos-X (DRX) utilizando un ángulo de 5° para determinar si el material presenta estructura ordenada. No se observó estructura ordenada en las muestras. Se caracterizó la estructura porosa de los carbones obtenidos mediante adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K. En todos los casos se obtuvieron carbones con valores muy bajos de áreas superficiales, por lo que se prescindió del resorcinol para las síntesis posteriores.

Se repitieron los experimentos modificando la proporción de F127 y la proporción de disolvente. En ambos casos se utilizó formaldehído como agente inductor de reacciones de entrecruzamiento de la plantilla.

En la Tabla 5.3 se muestran los carbones obtenidos para diferentes proporciones de fluronic, así como los pasos realizados y las proporciones utilizadas en cada experimento. Las muestras resultantes se

denominaron del siguiente modo: STL-nF; donde STL significa soft template lignin, y nF indica la proporción de fluronic añadida (siendo n un número).

**Tabla 5.3:** Pasos a seguir durante la síntesis soft template de lignina.

Reactivo	STL-F	STL-1,5F	STL-2F
Lignina (g)	1,25	1,25	1,25
NaHCO <sub>3ac</sub> (mL)	10	10	10
2 h 80 °C microondas			
F127 (g)	1,25	1,875	2,5
H <sub>2</sub> O (mL)	3,3	3,3	3,3
EtOH (mL)	10,9	10,9	10,9
Agitación hasta completa disolución			
HCl (mL)	1,9	1,9	1,9
1h agitación			
Formaldehido	1,25	1,25	1,25
Agitación			

Mediante XRD se observó que los carbonizados obtenidos no presentaron estructura ordenada.

Por último se fijó una mayor proporción de fluronic:lignina (4:1) y se varió el tipo de disolvente utilizado durante el mezclado de los reactivos para descartar la influencia de dicha variable. En la Tabla 5.4 se muestran los carbones obtenidos, así como los pasos realizados y las proporciones utilizadas de reactivo y de disolvente en cada experimento. Las muestras

resultantes se denominaron del siguiente modo: STL-4F-X; donde STL-4F indica soft template lignin en proporción fluronic:lignina (4/1), y X indica el tipo de disolvente empleado.

**Tabla 5.4:** Etapas realizadas durante la síntesis soft template de lignina.

Reactivo	STL-4F-H <sub>2</sub> O <sub>a</sub>	STL-4F-H <sub>2</sub> O <sub>b</sub>	STL-4F-EtOH/H <sub>2</sub> O
Lignina (g)	1,25	1,25	1,25
NaHCO <sub>3ac</sub> (mL)	10 mL H <sub>2</sub> O	10 mL H <sub>2</sub> O	5 mL EtOH 5 mL H <sub>2</sub> O
2 h 80 °C microondas			
F127 (g)	5	5	5
H <sub>2</sub> O (mL)	8,3	13,92	13,92
EtOH (mL)	15,9	11,02	11,02
agitación hasta completa disolución			
HCl (mL)	1,9	3,8	3,8
1h agitación			
Formaldehid o	1,25	1,25	1,25
Agitación			

Mediante XRD se observó que los carbonizados obtenidos no presentaron estructura ordenada. Los análisis de caracterización de la estructura porosa no muestran mejores resultados que el caso anterior. No se han obtenido carbones activos porosos a partir de lignina debido a que el material se hincha durante su calentamiento, y el polímero F-127 no es suficientemente rígido para retener esta estructura, por lo que se

produce un colapso de la misma. Es necesario emplear moldes más rígidos, como pueden ser esferas de sílice.

## **5.2. Métodos duros (Hard Template Methods).**

Se preparó carbón activo a partir de lignina kraft libre de cenizas utilizando esferas de sílice como molde inorgánico, prestando especial atención a la influencia del tamaño de estas esferas sobre el desarrollo de porosidad en las muestras. Se utilizaron dos soluciones de esferas de sílice coloidal; la primera, de 13 nm, se denominó HTL-13/ H<sub>2</sub>O, y la segunda, de 20 nm, se denominó HTL-20/NaOH.

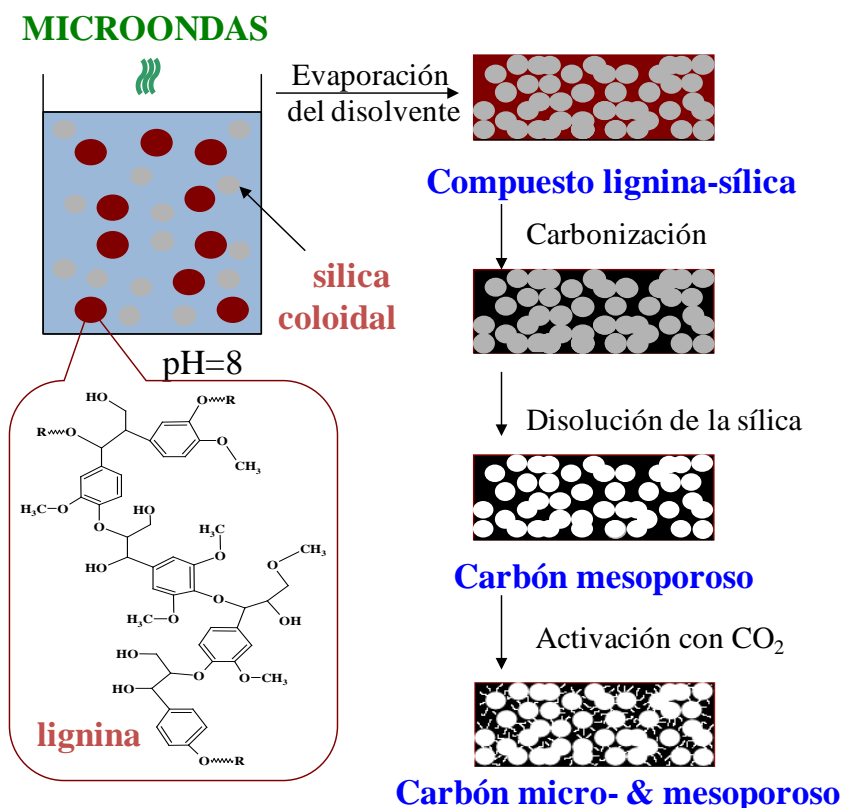
Tal y como se explica en el apartado Materiales y Métodos, se preparó una mezcla de lignina - sílice coloidal, se aumentó el pH de la misma a un valor de 8, se introdujo en horno microondas, y se rebajó de nuevo el pH a un valor de 6. A continuación se secó la mezcla durante 12 horas a temperatura ambiente seguido de 24 horas en estufa de vacío a 60 °C. Posteriormente las mezclas preparadas se carbonizaron siguiendo la misma rampa de temperatura que en el método STM. Debido a que las esferas de sílice no se eliminan durante el calentamiento, se obtuvo CA mezclado con dichas esferas. Para retirar este molde se realizaron varios lavados de la mezcla CA-molde con una disolución de NaOH (3 %). Entre lavado y lavado se cuantificó el grado de eliminación de la sílice en el CA mediante análisis TG en aire de las muestras. En la curva TG se observa una pérdida de peso del material por combustión. La lignina de partida no contiene materia inorgánica, por lo que el porcentaje de materia inorgánica que aparece en la curva corresponde a la cantidad de sílice coloidal que no se ha eliminado de la muestra tras el lavado. De



este modo, se realizaron varios lavados hasta eliminar el máximo porcentaje posible de sílice del material. Por último los CA obtenidos se activaron con CO<sub>2</sub> durante 4 horas a 850 °C para crear una red de microporos que conecte la estructura mesoporosa obtenida.

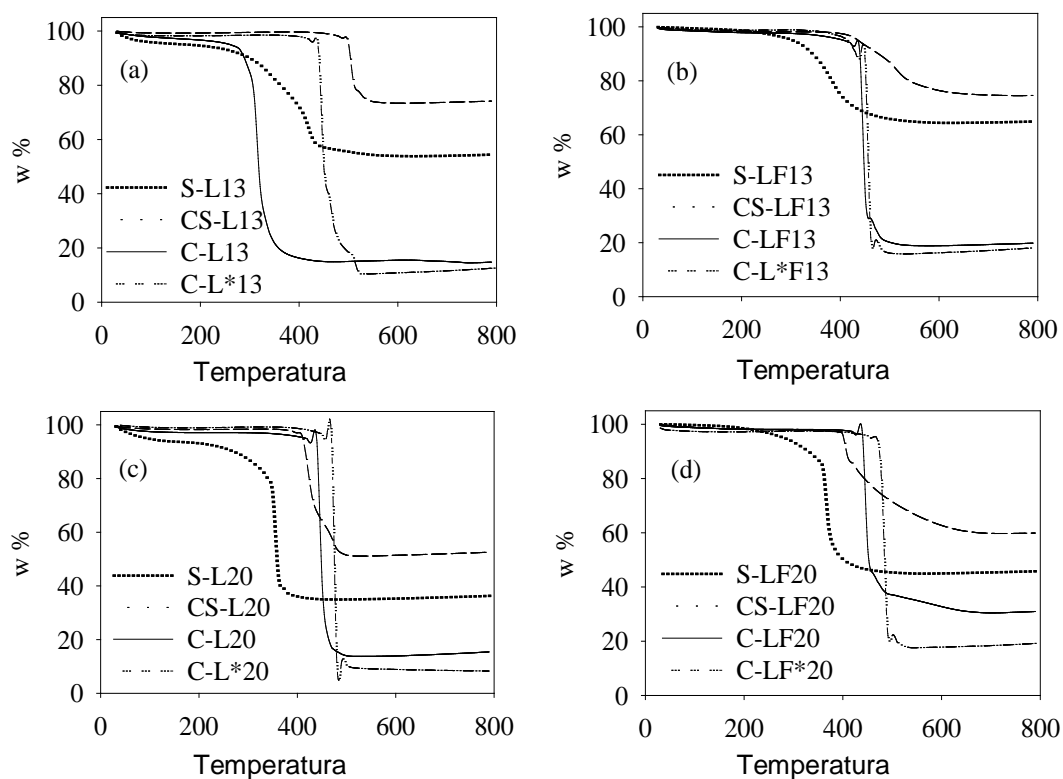
Se repitieron los experimentos anteriores añadiendo formaldehído para estudiar la influencia de esta molécula sobre el proceso. El formaldehído es una molécula polar que actúa como agente inductor de reacciones de entrecruzamiento (cross linking) mediante formación de enlaces de hidrógeno durante el autoensamblaje de la lignina alrededor de la plantilla. Se añadió 1,25 mL de formaldehído a la mezcla lignina-sílice después de la etapa de microondas, y se agitó la mezcla resultante durante 1 hora a temperatura ambiente.

Las muestras resultantes se denominaron del siguiente modo: L-S se refiere a la mezcla inicial de lignina y sílice coloidal; CS-L se refiere a las muestras sílice-carbón obtenidas mediante carbonización a 850 °C; C-L y C-L\* se refiere a las muestras carbonizadas y activadas con CO<sub>2</sub> respectivamente, obtenidas mediante disolución de sílice con NaOH (3 %). Las mismas etiquetas con la letra adicional F indican muestras preparadas mediante lignina y formaldehído como precursores de carbón. Los números 13 y 20 que aparecen al final de cada etiqueta indican el tamaño de sílice coloidal empleada. En la Figura 5.1 se esquematizan los pasos seguidos para obtener carbones activos micro&mesoporosos.



**Figura 5.1:** Etapas para la formación de CA mesoporoso mediante HTM.

En la Figura 5.2 se muestran las curvas TG realizadas en aire de la mezcla sílice-lignina (con y sin formaldehído) a lo largo de todo el proceso (antes de activar, después de activar, después de lavar con NaOH, y tras su activación con  $\text{CO}_2$  para conectar los mesoporos). Los valores numéricos de estas curvas se han incluido en la Tabla 5.5.



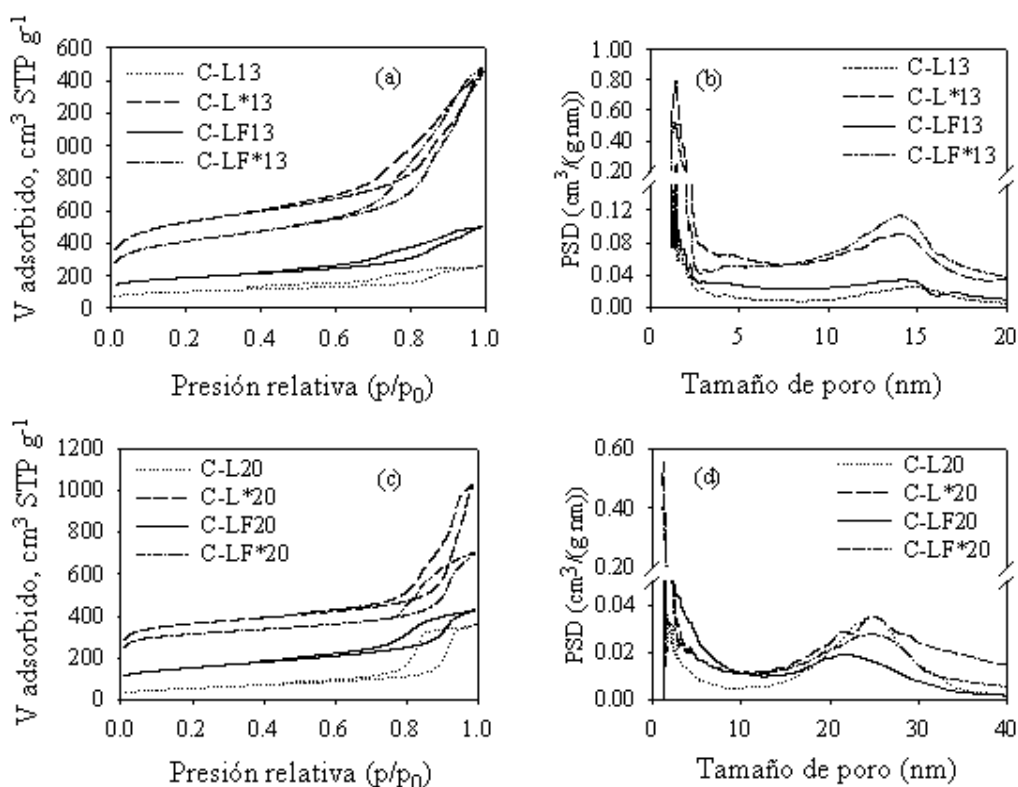
**Figura 5.2:** Curvas TGA en aire de los CA obtenidos: (a) Muestras preparadas con  $\text{SiO}_2$  ( $\sim 13$  nm) (b) Muestras preparadas con  $\text{SiO}_2$  ( $\sim 13$  a nm) y formaldehído (c) Muestras preparadas con  $\text{SiO}_2$  ( $\sim 20$  nm) (d) Muestras preparadas con  $\text{SiO}_2$  ( $\sim 20$ nm) y formaldehído.

**Tabla 5.5:** Analisis TGA en aire de las muestras obtenidas.

Muestra	SiO <sub>2</sub> 13 nm		SiO <sub>2</sub> 20 nm	
	Residuo (%)	Pérdida de peso (%)	Residuo (%)	Pérdida de peso (%)
S-L	54	42	35	59
CS-L	73	26	51	47
C-L	15	83	14	84
C-L*	13	85	9	90
S-LF	64	35	45	55
CS-LF	75	24	60	38
C-LF	19	80	31	68
C-LF*	16	83	18	80

La densidad de las esferas de 20 nm (1,4 g/mL) es superior a la de las esferas de 13 nm (1,2 g/mL), pero la densidad de empaquetamiento es mayor al disminuir el tamaño de las esferas, ya que se produce un apilamiento más compacto. Por este motivo las muestras preparadas con esferas de sílice de 13 nm presentan mayor porcentaje de residuo que sus análogos preparados con esferas de 20 nm. Como las zonas del material que contienen esferas de sílice van a ser réplicas inversas de la estructura porosa que se genera en el carbón, es de esperar que los carbones preparados con esferas de 13 nm presenten mayor desarrollo de porosidad. En todos los casos se observa que tras el lavado del carbonizado con NaOH (3 %) se elimina de la red la mayoría de las partículas de sílice.

En la Figura 5.3 se representan las isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  y su correspondiente distribución de tamaño de poro (denominada PSD, por sus siglas en inglés) de los carbones activos preparados. En la Tabla 5.6 se muestran los parámetros de estas isotermas. En la columna  $w_{KJS}$  se representa el diámetro de mesoporos (en nm) correspondiente al máximo de la curva de distribución de tamaño de poro calculado mediante el método desarrollado por Kruk, Jaroniec y Sayari (denominado KJS).



**Figura 5.3:** Isotermas de adsorción de  $N_2$  y su correspondiente distribución de tamaño de poro para los carbones preparados. (a) (b) Muestras preparadas con  $SiO_2$  (~ 13 nm) (c) (d) Muestras preparadas con  $SiO_2$  (~ 20 nm).

**Tabla 5.6:** Parámetros de adsorción para las muestras estudiadas.

Muestra	A <sub>B.E.T.</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>mi</sub> (cc/g)	V <sub>me</sub> (cc/g)	w <sub>KJS</sub> (nm)
C-L13	360	0,13	0,24	15
C-L*13	1880	0,7	1,33	14
C-LF13	540	0,07	1,01	15
C-LF*13	1470	0,19	1,53	14
C-L20	200	0,06	0,47	24
C-L*20	1260	0,3	0,82	25
C-LF20	540	0,17	0,39	21
C-LF*20	1100	0,25	0,56	25

Las isothermas obtenidas en todos los casos son de Tipo II. En la Figura se observa que la adición de formaldehído produce un aumento del área BET en los carbones preparados con esferas de 13 nm y de 20 nm. Por lo tanto este aditivo ha favorecido reacciones de entrecruzamiento en la lignina durante la carbonización. En todos los casos se observa un dramático aumento de la superficie BET y del volumen de meso y microporos tras la activación con CO<sub>2</sub>, debido a la creación de microporos para conectar los mesoporos existentes. En este caso, los carbones con mayor valor de área BET corresponden a los que no se ha añadido formaldehído. Este comportamiento indica que resulta más difícil crear microporos en los carbones que contienen formaldehído.

Las gráficas PSD de todos los carbones analizados presentan una distribución de tamaño de poros bimodal. El primer pico que se observa aparece en un rango inferior a 5 nm, que corresponde a la distribución de microporos de los carbones. Al ser pronunciado y agudo, nos indica que

los materiales presentan un elevado porcentaje de microporos de tamaño muy homogéneo. Para valores más altos aparece una especie de curva gaussiana, correspondiente al tamaño de mesoporos, cuyo valor máximo es de 14-15 nm para el caso de carbones preparados con esferas de sílice de 13 nm, y de 21-25 nm para los carbones preparados con esferas de sílice de 20 nm.

Los carbones activos preparados con sílice coloidal de 13 nm son los que presentaron mayor valor de área BET y de mesoporos.





## **6. RESUMEN Y CONCLUSIONES**



## **6. RESUMEN Y CONCLUSIONES**

El notable avance industrial experimentado en las últimas décadas en los países desarrollados ha traído consigo el consumo de grandes cantidades de recursos materiales, así como un incremento considerable del volumen de residuos que se emiten al medio ambiente, sobre todo efluentes líquidos como gaseosos.

Conseguir una limpieza efectiva de los vertidos industriales se ha convertido en un problema creciente en las últimas décadas. En muchos países la legislación moderna impone normas ambientales y de salud cada vez más restrictivas y con mayores controles de calidad. La Directiva Marco 2000/60/CE de la UE establece que el agua no es un bien comercial sino un patrimonio que hay que conservar y defender. El agua es un recurso natural relativamente escaso con una desigual distribución. Cada vez es mayor el volumen generado de agua contaminada, agravado este hecho por el crecimiento demográfico, industrial y por el calentamiento global.

Por lo tanto la descontaminación de aguas supone, en la actualidad, uno de los mayores retos ambientales. Los vertidos de algunas industrias contienen contaminantes tóxicos resistentes a los tratamientos convencionales de depuración de aguas, como es el caso del fenol y sus derivados, que aparecen comúnmente en la industria petroquímica, química y farmacéutica y se forman durante la oxidación de hidrocarburos aromáticos de alto peso molecular. Como consecuencia, el fenol se utiliza como compuesto modelo para estudios de tratamientos avanzados de aguas residuales. La presencia de estos compuestos no

biodegradables hace que en la mayoría de los casos estos efluentes industriales no puedan ser tratados adecuadamente mediante procesos biológicos convencionales, por lo que se produce un aumento de la contaminación del cauce receptor. Es necesario emplear otro tipo de tecnologías que permitan alcanzar los límites de vertido que exige la legislación.

Los procesos empleados actualmente para descontaminar las aguas procedentes de la industria están basados en tratamientos físicos, químicos y biológicos. Los primeros consisten en separar mecánicamente del agua las partículas precipitadas o en suspensión. Los dos últimos tratamientos, están dirigidos a eliminar los contaminantes mediante su oxidación a CO<sub>2</sub> y agua. En el caso de los tratamientos químicos se pueden emplear catalizadores para acelerar la mineralización de la materia orgánica, mientras que en los tratamientos biológicos se realiza la transformación con la ayuda de bacterias aeróbicas y anaeróbicas.

Dentro de los procesos de oxidación química, los procesos de oxidación húmeda (WAO) utilizan aire u oxígeno puro como oxidante. Este proceso se lleva a cabo a altas presiones (20-200 bar) y temperaturas (200-320 °C) lo que aumenta el coste del tratamiento y limita su utilización a efluentes con altas concentraciones de materia orgánica (>10 g/L) de modo que la reacción sea térmicamente autosostenible. La utilización de catalizadores (CWAO) permite reducir sensiblemente estas condiciones de operación. Para efluentes con un menor contenido en materia orgánica, suelen emplearse los procesos de oxidación avanzados (AOPs), basados en la generación de radicales hidroxilo (HO•) como agente oxidante y que operan en condiciones ambientales de presión y

temperatura. El reactivo de Fenton es una de las opciones más interesantes dentro de los procesos de oxidación avanzada. En este proceso, el  $\text{H}_2\text{O}_2$  se descompone catalíticamente en presencia de sales de Fe (II) en medio ácido, dando lugar a radicales hidroxilo con una capacidad de oxidación, que se mineraliza la materia orgánica presente en el medio de reacción a través de un mecanismo de reacción radicalico, obteniéndose como productos finales de la oxidación  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

La aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales resulta atractiva, en principio, debido al hecho de que el hierro es un elemento ampliamente disponible y no tóxico, y además el peróxido de hidrógeno es fácil de manejar, y su exceso se descompone en productos inocuos para el medioambiente. Algunas de las ventajas del proceso Fenton con respecto a otros procesos de oxidación, son que requiere una instalación relativamente sencilla y que opera en condiciones suaves (presión atmosférica y temperatura ambiente). En consecuencia, se ha postulado como una de las alternativas más económicas. Sin embargo, este tratamiento presenta algunos inconvenientes derivados del elevado consumo de peróxido de hidrógeno y de la necesidad de separar el hierro después del tratamiento y antes del vertido, lo que encarece el tratamiento. Estos inconvenientes pueden ser superados fijando el hierro en un soporte, por ejemplo alúmina, sílice, tamices moleculares mesoporosos, zeolitas, arcillas pilareadas, carbones activos y resinas de intercambio iónico, mientras que los metales de transición, principalmente el hierro, se utilizan como fase activa. El principal problema asociado a este tipo de catalizadores proviene de la rápida desactivación del catalizador debido a la lixiviación de la fase activa cuando la oxidación se lleva a cabo a un pH alrededor de 3, el valor

óptimo en el caso del proceso Fenton homogéneo. En el caso del empleo de hierro como fase activa, el ácido oxálico obtenido como producto de la reacción merece una atención especial, ya que se ha comprobado que es el principal responsable de la lixiviación del hierro en estos catalizadores y es además resistente a la oxidación mediante este tratamiento.

En el presente trabajo se han estudiado diferentes procedimientos para la preparación de carbón activo de cara a su aplicación en el tratamiento de aguas. Su elevada porosidad le confiere una alta superficie específica, por lo que se puede utilizar como adsorbente en procesos de separación de contaminantes en efluentes acuosos y gaseosos. También se puede utilizar como soporte catalítico para el tratamiento de aguas residuales industriales, lo que se considera una alternativa viable tanto desde el punto de vista tecnológico como económico. La versatilidad de este material permite modificar sus propiedades superficiales (superficie específica, volumen y tamaño de poros) en función de las condiciones de preparación. Por otro lado, son muchas y de naturaleza muy diversa las materias primas que pueden emplearse para su preparación y puede obtenerse mediante métodos físicos, químicos y empleando moldes que actúen como réplica inversa.

Todo material con un porcentaje alto en carbono y bajo en compuestos inorgánicos puede ser utilizado para este fin. Generalmente se emplean restos de cosechas, debido a que es una forma de valorizar este tipo de residuos. Otra de las posibles materias primas es la lignina, subproducto de la industria papelera, que normalmente se quema para aprovechar su poder calorífico. La utilización de este material para la preparación de

carbón supone una alternativa a su combustión en la planta de producción para obtener energía eléctrica y térmica.

En este trabajo se han estudiado tres vías de valorización de este residuo. En la primera parte del trabajo se preparó carbón activo mediante activación física. Este método consta de dos etapas, una carbonización en atmósfera inerte y una activación en atmósfera de  $\text{CO}_2$ . Se utilizó como precursor lignina kraft y lignina a la sosa. Se estudiaron diferentes tiempos y temperaturas tanto de carbonización como de activación con el objetivo de encontrar las condiciones óptimas de obtención de CA. A partir de la lignina kraft se obtuvieron CA con un mayor desarrollo de la mesoporosidad frente a los obtenidos utilizando lignina a la sosa, que presentan un elevado grado de microporosidad. En la segunda parte del trabajo se prepararon catalizadores de hierro soportados sobre carbón activo mediante activación química utilizando como agente activante  $\text{FeCl}_3$  y como precursor lignina kraft libre de cenizas. Se estudiaron diferentes tiempos y temperaturas de carbonización con el objetivo de encontrar las condiciones óptimas de obtención de catalizador. La preparación de carbones activados por activación química con cloruro de hierro ha sido poco investigada a pesar de las claras ventajas que presenta esta sal con respecto a otros agentes tradicionales de activación (en particular  $\text{ZnCl}_2$ ), como son su bajo coste y su inocuidad para el medioambiente. En comparación con  $\text{ZnCl}_2$ , en disolución acuosa el catión de hierro presenta un tamaño menor que el catión zinc, por lo que se abre la posibilidad de producir carbones activados de menor tamaño de poro.

La cantidad residual de hierro que permanece en la matriz del carbón activo después de la etapa de lavado, pueden conducir al desarrollo de catalizadores de Fe soportado sobre CA de alta estabilidad para su aplicación en el tratamiento de aguas residuales industriales que contengan compuestos fenólicos, utilizando  $\text{H}_2\text{O}_2$  como oxidante. Hasta la fecha, los catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo desarrollados para el proceso Fenton se han preparado por impregnación a humedad incipiente de sales de hierro en disolución acuosa sobre carbón activo. Este tipo de catalizadores (Fe/CA) presentan una buena actividad. Sin embargo, bajo las condiciones de operación habitualmente empleadas ( $\text{pH} \approx 3$ ,  $50^\circ\text{C} < T < 100^\circ\text{C}$ ), se produce una fuerte lixiviación de hierro (en torno a un 10 % de la fase activa del porcentaje impregnado), la cual está directamente relacionada con la presencia de ácido oxálico, que se quelata con el hierro formando complejos de elevada estabilidad que conduce a una rápida desactivación. Por tanto, estos catalizadores, que muestran una buena actividad, se ven seriamente limitados en su aplicación debido a su baja estabilidad.

Mediante activación química con  $\text{FeCl}_3$  se persigue superar esta limitación, consiguiendo así catalizadores que combinen una buena actividad con una alta estabilidad, que permita su empleo por periodos de tiempo significativamente amplios.

La tercera vía de aprovechamiento de la lignina ha sido su utilización como precursor para la obtención de materiales mesoporosos con un alto grado de ordenamiento mediante el empleo de moldes. En este método se mezcla el precursor de CA con un material mesoporoso y se activan juntos. Durante el proceso de activación el precursor de CA se va



reorganizando alrededor del material empleado como molde o plantilla. Al finalizar el proceso de activación se elimina el molde (bien porque se descompone con el aumento de la temperatura, bien porque se añade una posterior etapa para su eliminación), obteniéndose CA con un tamaño y forma de poro deseada. Para ello se utilizó como precursor de CA lignina kraft libre de cenizas. Se preparó una solución acuosa en la que se mezcló el precursor de CA con un material que actúe como molde. A continuación se dejó secar dicha mezcla y se activó en atmósfera de CO<sub>2</sub>.

Se realizaron dos tipos de mezclas. En la primera mezcla se utilizó como molde un polímero que en disolución acuosa formara micelas del tamaño de mesoporos, y que dirigiera la polimerización del precursor de CA, en este caso lignina, durante el proceso de activación. Este polímero se descompone con el aumento de temperatura del proceso, de tal modo que las vacantes generadas son los mesoporos del CA formado. Sin embargo, los carbones obtenidos de este modo no presentaron porosidad, debido a que la lignina de partida, al no contener materia inorgánica, se hincha durante el proceso de calentamiento. Por este motivo se utilizaron como molde o plantilla esferas de sílice. De este modo las esferas son capaces de controlar los hinchamientos de la lignina durante el calentamiento.

Una vez obtenido el CA, se lavó con NaOH para eliminar la sílice, obteniéndose materiales con alto grado de mesoporosidad. Posteriormente se conectaron estos mesoporos mediante la creación de microporos en el CA.



## **CONCLUSIONES**

### **i) Activación física empleando CO<sub>2</sub>:**

- Los CA preparados a partir de lignina kraft presentaron elevados valores de área específicas (del orden de 1700-1860 m<sup>2</sup>/g) y de área externa (del orden de 250-350 m<sup>2</sup>/g), lo que indica su carácter mesoporo, presentando una mejora respecto a la estructura porosa de los CA comerciales, condiciones que los hacen útiles como soporte catalítico en el tratamiento de aguas residuales. Las condiciones más óptimas de preparación de CA a partir de lignina kraft son una precarbonización de 3 h, seguida de un lixivado del contenido en materia inorgánica hasta un 6-8 % y posterior carbonización y activación, o bien activación directa.
- La activación directa de lignina a la sosa con CO<sub>2</sub> genera carbones activos de elevada superficie específica y alta contribución en microporos, lo que los hace útiles para ser empleados en procesos de descontaminación de efluentes gaseosos.

### **ii) Activación química:**

- La activación química mediante FeCl<sub>3</sub> conduce a la obtención de carbones activos predominantemente microporosos. No obstante, la cantidad residual de hierro que permanece en el carbón activo permite su empleo como catalizador en procesos de oxidación avanzada.

- Este sólido presenta una alta estabilidad (baja lixiviación de la fase activa) durante la oxidación de fenol con  $\text{H}_2\text{O}_2$  a temperaturas moderadas (inferiores a 100 °C) y pH cercano a 3, lo que supone una ventaja sobre los catalizadores Fe/CA preparados mediante procedimientos de impregnación húmeda incipiente.
- La velocidad y la actividad de los catalizadores es sensiblemente inferior a la que se obtiene con los catalizadores Fe/CA convencionales (4 % Fe), lo que parece estar relacionado con el menor porcentaje de fase activa (0,6 % Fe), así como con la mayor dificultad del  $\text{H}_2\text{O}_2$  para acceder a los centros activos debido a la escasa mesoporosidad del sólido.

iii) Activación mediante el empleo de moldes:

- Es posible obtener CA con elevado grado de mesoporosidad a partir de lignina kraft libre de cenizas utilizando esferas de sílice a modo de moldes inorgánicos, que actúan como réplica inversa en el desarrollo de la estructura porosa durante el proceso de carbonización.

## **7. NOMENCLATURA**



**7. NOMENCLATURA**

$\Delta T$	Incremento de temperatura ( $^{\circ}C$ )
BQ	Benzoquinona
$^{\circ}C$	Grados centígrados
CA	Carbón Activo
COT	Carbón orgánico total
CQ	Catecol
CWAO	Catalytic wet air oxidation
CWO	Catalytic wet oxidation
B.E.T.	Teoría de Brunauer-Emmett-Teller
B-off/ burn-off	Burn off (grado de quemado)
d.b.	Base seca (%)
DTP	Desorción térmica programada
DQO	Demanda química de oxígeno
DRX	Difracción de rayos X
eV	Electronvoltios
F-127	Polímero de Pluronic
Fe /LK	Hierro/Lignina kraft
FeC-800-2-SL	CA precursor ( $FeCl_3/LK$ ) = (1/1) activado 2 h a $800^{\circ}C$ sin lixiviar
FeC-800-2	CA precursor ( $FeCl_3/LK$ ) = (1/1) activado 2 h a $800^{\circ}C$ lixiviado 1h con HCl
FeC-850-2	CA precursor ( $FeCl_3/LK$ ) = (1/1) activado 2 h a $850^{\circ}C$

	lixiviado 1h con HCl
2FeC-800-2	CA precursor ( $\text{FeCl}_3/\text{LK}$ ) = (2/1) activado 2 h a 800 °C lixiviado 1h con HCl
3FeC-800-2	CA precursor ( $\text{FeCl}_3/\text{LK}$ ) = (3/1) activado 2 h a 800 °C lixiviado 1h con HCl
FeC-800-4	CA precursor ( $\text{FeCl}_3/\text{LK}$ ) = (1/1) activado 4 h a 800 °C lixiviado 1h con HCl
FeC-800-2- SL-CO <sub>2</sub>	Catalizador FeC-800-2-SL activado con CO <sub>2</sub>
FeC-800-2- CO <sub>2</sub>	Catalizador FeC-800-2activado con CO <sub>2</sub>
g	Gramos
h	Horas
HDV	Horno discontinuo vertical
HQ	hidroquinona
HTM	Método de molde duro (Hard Template Method)
ICP-MS	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente
ISO	International Organization for Standardization
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LIs	Líquidos iónicos
LK	Lignina Kraft
LP	Lignina Protobind (lignina a la sosa)
M	Molaridad (moles/litro)
MCM	Materiales cristalinos mesoporosos
mg	Miligramos
m.i.	Materia inorgánica (%)



min	Minutos
ml, mL	Mililitro
mM	Milimolar
$\eta_{\text{activación}}$	Rendimiento (%)
$\mu\text{m}$	Micrómetros
nm	Nanómetros
OMM	Materiales mesoporosos ordenados (Ordered Mesoporous Materials)
PCS	Espectroscopia de correlación de fotones
pH	Concentraci3n de iones ( $\text{H}^+$ )
PSD	Distribuci3n del tama1o de poro (Pore Size Distribution)
Q	Caudal ( $\text{mL/h}$ )
R1-CO <sub>2</sub>	Precursor ( $\text{FeCl}_3/\text{LK}$ ) en proporci3n (1/1) activado con CO <sub>2</sub>
RMN	Resonancia magn3tica nuclear
rpm	Revoluciones por minuto
S <sub>B.E.T.</sub>	Área superficial efectiva ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
SEM	Microscopía electr3nica de barrido
STM	M3todo de molde blando (Soft Template Method)
T	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ , K)
TG	Termogravimetría
TXRF	Fluorescencia de rayos X por reflexi3n total
t	Tiempo (h)
t <sub>RH</sub>	Tiempo de residencia (h)
uma	Unidad de Masa At3mica
UV	Ultravioleta

V	Volumen específico (cc.g <sup>-1</sup> , c.n.)
V <sub>me</sub>	Volumen de mesoporos (cc/g)
V <sub>mi</sub>	Volumen de microporos (cc/g)
WAO	Procesos de oxidación húmeda
XRD	Difracción de Rayos X
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X

## **8. REFERENCIAS**



## 8. REFERENCIAS

Adler E. "Lignin chemistry - past, present and future" Wood Sci. Technol 11 (1977) 169-218.

Al-Hayek N., Doré M. "Oxydation des phenols par le peroxyde d'hydrogene en milieu aqueux en presence de fer supporte sur alumine en Oxidation of phenols in water by hydrogen peroxide on alumine supported iron" Water Res. 24, 8 (1990) 973-982.

Alain E., Begin D., Furdin G., Mareche J. F. "SEM observations of mesophase spherule formation during the pyrolysis of coal tar pitch in the presence of FeCl<sub>3</sub>-graphite" Carbon 34-5 (1996) 682-685.

Albiniak A., Begin D., Alain E., Furdin G., Broniek E., Kaczmarczyk J. "Effect of iron enrichment with GIC or FeCl<sub>3</sub> on the pore structure and reactivity of coking coal" Fuel 76 (1997) 14-15, 1383-1387.

Alcañiz Monge J., Lillo Rodenas M.A., Bueno López A., Illán Gómez M.J. "The influence of iron chloride addition to the precursor pitch on the formation of activated carbon fibers" Microporous and Mesoporous Materials 100 (2007) 202-209.

Álvarez-Montero M. A., Gómez-Sainero L. M., Martín-Martínez M., Heras F., Rodriguez J. J. "Hydrodechlorination of chloromethanes with Pd on activated carbon catalysts for the treatment of residual gas streams" Applied Catalysis B: Environmental 96 (2010a) 148-156.

Álvarez-Montero M. A., Gómez-Sainero L. M., Juan-Juan J., Linares-Solano A., Rodriguez J. J. "Gas-phase hydrodechlorination of dichloromethane with activated carbon-supported metallic catalysts" *Chemical Engineering Journal* 162, 2 (2010b) 599-608.

Álvarez P. M., McLurgh D., Plucinski P. "Copper oxide mounted on activated carbon as catalyst for wet air oxidation of aqueous phenol. 1. Kinetic and mechanistic approaches" *Ind Eng Chem Res* 41 (2002) 2147-52.

Antonietti M., Wenz E., Bronstein L., Seregina M. "Synthesis and characterization of noble metal colloids in block copolymer micelles" *Advanced Materials* 7 (1995) 1000-1005.

Arena F., Giovenco, R., Torre T., Venuto A., Parmaliana A. "Activity and resistance to leaching of Cu-based catalysts in the wet oxidation of phenol" *Applied Catalysis B: Environmental* 45 (2003) 51-62.

Ariyadejwanich P., Tanthapanichakoon W., Nakagawa K., Mukai S.R., Tamon H. "Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires" *Carbon* 41 (2003) 157-164.

Attard G., Barnes C. "Surfaces" (1998) Oxford Science Publications.

Auer E., Freund A., Pietsch J, Tacke T. "Carbons as supports for industrial precious metal catalysts" *Applied Catalysis A: General* 173 (1998) 259-271.

Babel K., Jurewicz K. "KOH activated lignin based nanostructured carbon exhibiting high hydrogen electrosorption" *Carbon* 46 (2008) 1948-1956.

Bansal R. C., Donnet J.B., Stoeckli F. "Active carbon" (1988) Marcel Dekker, INC.

Barraut J., Abdellaoui M., Bouchoule C., Majesté A., Tatibouët J. M., Louloudi A., Papayannakos N., Gangas N.H. "Catalytic wet peroxide oxidation mixed (Al-Fe) pillared clays" *Appl. Catal., B Environ.* 27 (2000) 225-230.

Begin D., Alain E., Furdin G., Mareche J. F. "A thermodesorption study of first stage graphite  $\text{FeCl}_3$  intercalation compounds" *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 57, 6-8 (1996) 849-854.

Beltrán de Heredia J., Dominguez J. R., Peres J. A. "Eliminación de compuestos fenólicos por oxidación avanzada" *Ingeniería Química* 386 (2002) 142.

Biniak S., Szymanski G., Siedlewski J., Swiatkowski A. "The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups" *Carbon* 35 (1997) 1799-810.

Boudou J. P., Begin D., Alain E., Furdin G., Mareche J. F., Albiniak A. "Effects of  $\text{FeCl}_3$  (intercalated or not in graphite (on the pyrolysis of coal or coal tar pitch)" *Fuel* 77 (1998) 601-606.

Boudou J. P., Djega Mariadassou G., Begin D., Alain E., Mareche J. F., Furdin G., Siemieniowska T., Albiniak A. "Activated carbons from mixtures of coal pitch and  $\text{FeCl}_3$ -graphite intercalated compounds" J. Phys. Chem. Solids, 57 (1996) 6-8, 753-759.

Brady T. A., Rostam-Abadi M., Rood M. J. "Applications for activated carbons from waste tires: natural gas storage and air pollution control" Gas Sep. Purif. 10-2 (1996) 97-102.

Braun J. L., Holtman K. M., Dadla J. F. "Lignin-based carbon fibers: oxidative thermostabilization of kraft lignin" Carbon 43 (2005) 385-394.

Britto J. M., de Oliveira S. B., Rabelo D., Rangel M. D. "Catalytic wet peroxide oxidation of phenol from industrial wastewater on activated carbon" Catalysis Today 133 (2008) 582-587.

Brunauer S., Emmett P. H., Teller E. "Adsorption of gases in multimolecular layers" J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-319.

Calvo L. "Empleo de carbones activos como soportes catalíticos para la hidrodecloración de clorofenoles en aguas" (2004) Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid.

Calvo L., Mohedano A. F., Casas J. A., Gilarranz M.A., Rodríguez J. J. "Treatment of chlorophenols bearing wastewaters through hydrodechloration using Pd/activated carbon catalysts" Carbon 42, 7 (2004) 1377-1381.



Calvo L., Gilarranz M.A., Casas J.A., Mohedano A.F., Rodríguez J.J. "The role of oxygen surface groups in the hydrodechlorination activity of Pd/C catalysts". World Congress of Chemical Engineering, 7th, Glasgow, United Kingdom, July 10-14, (2005).

Calvo L., Gilarranz M.A., Casas J.A., Mohedano A.F., Rodríguez J.J. "Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in aqueous phase using Pd/AC catalysts prepared with modified active carbon supports". Applied Catalysis, B: Environmental 67, 1-2 (2006) 68-76.

Calvo L., Gilarranz M.A., Casas J. A., Mohedano A. F., Rodríguez J. J. "Hydrodechlorination of 4-chlorophenol in water with formic acid using a Pd/activated carbon catalyst". Journal of Hazardous Materials 161, 2-3 (2009) 842-847.

Carrott P. J. M., Roberts R. A., Sing K. S. W. "Adsorption of nitrogen by porous and non-porous carbons" Carbon 25, 6 (1987a) 59-68.

Carrott P. J. M., Roberts R. A., Sing K. S. W. "Standard nitrogen adsorption data for nonporous carbons" Carbon 25, 6 (1987b) 769-770.

Castro C. S., Gerreiro M. C., Oliveira L. C. A., Goncalves M., Anastasio A. S., Nazzarro M. "Iron oxide dispersed over activated carbon: Support influence on the oxidation of the model molecule methylene blue" Applied Catalysis A: General 367 (2009a) 53-58.

Castro C. S., Oliveira L. C. A., Guerreiro M. C. "Effect of Hydrogen Treatment on the Catalytic Activity of Iron Oxide Based Materials

Dispersed Over Activated Carbon: Investigations Toward Hydrogen Peroxide Decomposition” *Catal. Letters* 133 (2009b) 41-48.

Catrinescu C., Teodosiu C., Macoveanu M., Miehle-Brendlé J., Le Dred R. “Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe-exchanged pillared beidellite”, *Water Research* 37 (2003) 1154-1160.

Clay R. T., Cohen R. E. “Synthesis of Metal Nanoclusters within Microphase-Separated Diblock Copolymers: Sodium Carboxylate vs Carboxylic Acid Functionalization” *Supramol. Sci.* 5 (1998) 41-48.

Concheso A., Santamaría R., Menéndez R., Jiménez-Mateos J.M., Alcántara R., Lavela P., Tirado J.L. “Iron-carbon composites as electrode materials in lithium batteries” *Carbon* 44, 9 (2006) 1762-1772.

Cordero T., Rodríguez-Maroto J. M., Rodríguez-Mirasol J., Rodríguez J.J. “On the kinetics of thermal decomposition of wood components” *Thermochimica Acta* 164 (1990) 135-144.

Cordero T. “Técnicas de caracterización de materiales de carbono: desde los nanotubos a las sustancias húmicas.-Caracterización de la porosidad y química superficial de carbones activos” (2006) Universidad de Zaragoza.

Cunliffe A. M., Williams P.T. “Influence of process conditions on the rate of activation of chars derived from pyrolysis of used tyres” *Energy Fuels* 13-1 (1999) 166–175.

Cuzzola A., Bernini M., Salvadori P. "A preliminary study on iron species as heterogeneous catalysts for the degradation of linear alkylbenzene sulphonic acids by  $\text{H}_2\text{O}_2$ " *Applied Catalysis B: Environmental* 36 (2002) 231–237.

Choma J., Górka J., Jaroniec M., Zawislak A. "Development of microporosity in mesoporous carbons" *Top Catal* 53 (2010) 283-290.

Dantas T. L. P., Mendonca V. P., Jose H. J., Rodrigues A. E., Moreira R. F. P. M. "Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /carbon" *Chem. Eng. J.* 118 (2006) 77–82.

Davini P. "The effect of certain metallic derivatives on the adsorption of sulphur dioxide on active carbon" *Carbon* 39, 3 (2001) 419-424.

de Pedro, Z. M., "Hidrodechloración de Diclorometano en Fase Gas con Catalizadores de Pd/Carbón Activo" (2007) Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.

de Pedro, Z. M., Gomez-Sainero, L. M., Gonzalez-Serrano, E., Rodriguez, J. J. "Gas-phase hydrodechlorination of dichloromethane at low concentrations with palladium/carbon catalysts" *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 7760 – 7766.

de Pedro, Z. M., Casas J. A., Gómez-Sainero L. M., Rodriguez J. J. "Hydrodechlorination of dichloromethane with a Pd/AC catalyst:

Reaction pathway and kinetics” *Applied Catalysis B: Environmental* 98 (2010) 79-85.

Díaz E., Mohedano A. F., Calvo L., Gilarranz M. A., Casas J. A., Rodríguez J. J. “Hydrogenation of phenol in aqueous phase with palladium on activated carbon catalysts” *Chem. Eng. J.* 131 (2007) 65-71.

Díaz E., Casas J. A., Mohedano A. F., Calvo L., Gilarranz M. A., Rodríguez J. J. “Kinetics of the hydrodechlorination of 4-chlorophenol in water using Pd, Pt and Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47 (2008) 3840-3846.

Díaz E., Casas J. A., Mohedano A. F., Calvo L., Gilarranz M. A., Rodríguez J. J. “Kinetics of 4-chlorophenol hydrodechlorination with alumina and activated carbon-supported Pd and Rh catalysts”. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 3351-3358.

Donlagic J., Levec J. “Comparison of Catalyzed and Noncatalyzed Oxidation of Azo Dye and Effect on Biodegradability” *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 1294-1302.

Duarte F., Maldonado-Hódar F. J., Pérez-Cadenas A. F., Madeira L. M. “Fenton-like degradation of azo-dye Orange II catalyzed by transition metals on carbon aerogels” *Applied Catalysis B: Environmental* 85 (2009) 139–147.

Eisenberg G. M. "Colorimetric determination of hydrogen peroxide" *Ind. Eng. Chem. Anal.* 15, 5 (1943) 327-328.

Fajerwerg K., Castan T., Foussard J. N., Perrard A., Debellefontaine H. "Dependency on some operating parameters during wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide with Fe-ZSM-5 zeolite" *Environmental Technology* 21, 3 (2000) 337-344.

Fajerwerg K., Debellefontaine H. "Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide using heterogeneous catalysis Fe-ZSM-5: a promising catalyst" *Applied Catalysis B: Environmental* 10 (1996) L229-L235.

Fajerwerg K., Foussard J., Perrard A., Debellefontaine H. "Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide: The key role of pH on the catalytic behaviour of Fe-ZSM-5" *Water Science and Technology* 35, 4 (1997) 103-110.

Felis V., De Bellefon C., Fouilloux P., Schweich D. "Hydrodechlorination and hydrodearomatisation of monoaromatic chlorophenols into ciclohexanol on Ru/C catalysis applied to water depollution: influence of the basic solvent and kinetics of the reactions" *Applied Catalysis B: Environmental* 20 (1999) 91-100.

Fierro V., Torné-Fernández V., Celzard A. "Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterization" *Microp. Mesop. Mat.* 92 (2006) 243-250.

Figueiredo J. L., Pereira M. F. R., Freitas M. M. A., Órfao J. J. M. "Modification of the surface chemistry of activated carbons" *Carbon* 37 (1999) 1379-1389.

Fortuny A., Font J., Fabregat A., "Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst" *Applied Catalysis B: Environmental* 19 (1998) 165-173.

Fortuny A., Miró C., Font J., Fabregat A. "Three-phase reactors for environmental remediation: catalytic wet oxidation of phenol using active carbon" *Catalysis Today* 48, 1-4 (1999) 323-328.

Fuertes A. B., Teresa A. Centeno. "Mesoporous carbons with graphitic structures fabricated by using porous silica materials as templates and iron-impregnated polypyrrole as precursor" *Journal of Materials Chemistry*, 15 (2005) 1079-1083.

Georgi A., Kopinke F. D. "Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon" *Applied Catalysis B: Environmental* 58 (2005) 9-18.

Gil A., de la Puente G., Grange P. "Evidence of textural modifications of an activated carbon on liquid-phase oxidation treatments" *Microporous Materials* 12 (1997) 51-61.

Glaze W. H., Kang J.W., Chapin D.H. "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation" *Ozone: Science & Engineering* 9, 4 (1987) 335-352.

González M. T., Rodríguez Reinoso F., García A. N., Marcilla A., “CO<sub>2</sub> activation of olive stones carbonized under different experimental conditions” *Carbon* 35 (1997) 159-162.

González-Serrano E., Cordero T., Rodríguez-Mirasol J., Rodríguez J. J. “Development of Porosity upon Chemical Activation of Kraft Lignin with ZnCl<sub>2</sub>” *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 4832-4838.

Górka J., Fenning C., Jaroniec M. “Influence of temperature, carbon precursor/copolymer ratio and acid concentration on adsorption and structural properties of mesoporous carbons prepared by soft-templating” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 352, 1-3, 5 (2009) 113-117.

Górka J., Zawislak A., Choma J., Jaroniec M. “KOH activation of mesoporous carbons obtained by soft-templating” *Carbon* 46 (2008) 1159-1174.

Guélou E., Barrault J., Fournier J., Tatibouët J. M. “Active iron species in the catalytic wet peroxide oxidation of phenol over pillared clays containing iron” *Applied Catalysis B: Environmental* 44 (2003) 1–8.

Guo J., Al-Dahhan M. “Catalytic Wet Oxidation of Phenol by Hydrogen Peroxide over Pillared Clay Catalyst” *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 2450-2460.

Hamadi N. K., Chen X. D., Farid M. M., Lu M. G. Q. “Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by

adsorbents derived from used tyres and sawdust” *Chem. Eng. J.* 84 (2001) 95–105.

Hartmann M, Vinu A, Chandrasekar G. “Adsorption of vitamin E on mesoporous carbon molecular sieves” *Chem Mater* 17, 4 (2005) 829-833.

Hayashi J., Kazehaya A., Muroyama K., Watkinson A. P. “Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation” *Carbon* 38, 13 (2000) 1873-1878.

Helleur R., Popovic N., Ikura M., Stanciulescu M., Liu D. “Characterisation and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires” *J. Anal. Appl. Pyrol.* 58–59 (2001) 813–824.

Hu X., Lam F., Cheung L., Chan K., Zhao X., Lu G. “Copper/MCM-41 as catalyst for photochemically enhanced oxidation of phenol by hydrogen peroxide” *Catalysis Today* 68 (2001) 129–133.

Hu X., Lei L., Chu H.P., Yue P.L. “Copper/activated carbon as catalyst for organic wastewater treatment” *Carbon* 37 (1999) 631-637.

Huang H. H., Lu M. C., Chen J. N., Lee C. T. “Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons” *Chemosphere* 51 (2003a) 935–943.

Huang H. H., Lu M. C., Chen J. N., Lee C. T. “Influence of surface modification on catalytic activity of activated carbon toward



decomposition of hydrogen peroxide and 2-chlorophenol” *Journal of Environmental Science and Health* 38, 7 (2003b) 1233-1246.

Huang Y., Hu S., Zuo S., Xu Z., Han C., Shen J. “Mesoporous carbon materials prepared from carbohydrates with a metal chloride template” *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 7759 – 7764.

Imamura S. “Catalytic and Noncatalytic Wet Oxidation” *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 1743-53.

Imamura S., Fukuda I., Ishida S. “Wet Oxidation Catalyzed by Ruthenium Supported on Cerium (IV) Oxides” *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 718-21.

Ince N.H., Apikyan I.G. “Combination of activated carbon with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide” *Water Research* 34, 17 (2000) 4169-4176.

Jagtoyen M., Derbyshire F. “Activated carbons from yellow poplar and white oak by  $\text{H}_3\text{PO}_4$  activation” *Carbon* 36 (1998) 1085-1097.

Jones C. W. “Applications of Hydrogen Peroxide and Derivates” *Royal Society of Chemistry: Cambridge, U. K.* (1999).

Khalil L.B., Girgis B.S., Tawfik A.M. “Descomposition of  $\text{H}_2\text{O}_2$  on activated carbon obtained from olive stones” *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 76 (2001) 1132-1140.

Kim P., Kim Y., Kim H., Kyu Song, I., Yi J. "Preparation, characterization, and catalytic activity of NiMg catalysts supported on mesoporous alumina for hydrodechlorination of o-dichlorobenzene" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 231 (2005) 247-254.

Kruk M., Jaroniec M., Ryoo R., Joo S. H. "Characterization of ordered mesoporous carbons synthesized using MCM-48 silicas as templates" *J Phys Chem B*. 104 (2000) 7960–7968.

Kruk M., Jaroniec M. "Gas Adsorption Characterization of Ordered Organic-Inorganic Nanocomposite Materials" *Chem. Mater.* 13 (2001) 3169-3183.

Kyotani T., Nagai T., Inoue S., Tomita A. "Formation of new type of porous carbon by carbonization in zeolite nanochannels" *Chem Mater* 9 (1997) 609–615.

Lee D., Lee J., Kim J., Na H. B., Kim B., et al. "Simple fabrication of a highly sensitive and fast glucose biosensor using enzymes immobilized in a mesocellular carbon foam" *Adv Mater* 17, 23 (2005) 2828-2833.

Lehmann C. M. B., Rostam-Abadi M., Rood M. J., Sun J. "Reprocessing and reuse of waste tire rubber to solve air-quality related problems" *Energy Fuels* 13 (1998) 1095–1099.

Lemus J., Palomar J., Gilarranz M. A., Rodríguez J. J. "Characterization of Supported Ionic Liquid Phase (SILP) materials prepared from different supports" *Adsorption* 17 (2011) 561–571.

León y León C. A., Radovic L. R. "Chemistry and physics of carbon"  
Thrower P. A. Ed., Marcel Dekker:New York 24 (1994) 213-310.

Liang C.; Dai S. "Synthesis of Mesoporous Carbon Materials via  
Enhanced Hydrogen-Bonding Interaction" J. Am. Chem. Soc. 128 (2006)  
5316-5317.

Liang C., Hong K. L., Guiochon G. A., Mays J. W., Dai S. "Synthesis of  
a large-scale highly ordered porous carbon film by self-assembly of  
block copolymers" Angew. Chem. Int. Ed. 43 (2004) 5785-5789.

Liang C., Li Z., Dai S. "Mesoporous Carbon Materials: Synthesis and  
Modification" Angewandte Chemie Int. Ed. 47 (2008) 3696-3717.

Liao Q., Sun J., Gao L. "Degradation of phenol by heterogeneous Fenton  
reaction using multi-walled carbon nanotube supported  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  catalysts"  
Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 345 (2009) 95–  
100.

Lillo-Rodenas M. A., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano A.  
"Understanding chemical reactions B.E.Tween carbons and NaOH and  
KOH: an insight into the chemical activation mechanism" Carbon 41, 2  
(2003) 267-275.

Lillo-Rodenas M. A., Juan-Juan J., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano  
A., "About reactions occurring during chemical activation with  
hydroxides" Carbon 42 (2004) 1371-1375.

Liou R. M., Chen S. H., Hung M. Y., Hsu C. S., Lay J. Y. "Fe (III) supported on resin as effective catalyst for the heterogeneous oxidation of phenol in aqueous solution" *Chemosphere* 59 (2005) 117-125.

Liu C., Li L., Song H., Chen X. "Facile synthesis of ordered mesoporous carbons from F108/resorcinol-formaldehyde composites obtained in basic media" *Chem. Común.* (2007) 757-759.

Liu Z., Ling L., Qiao W., Liu L. "Effects of hydrogen on the mesopore development of pitch-based spherical activated carbon containing iron during activation by steam" *Carbon* 37 (1999) 2063–2066.

Luck, F. "Wet Air Oxidation: Past, Present and Future" *Catal. Today.* 53 (1999) 81-91.

Lücking F., Köser H., Jank M., Ritter A. "Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution" *Water Res.* 32, 9 (1998) 2607-2614.

Macorra García C. "Tratamiento de impregnación con álcali y peróxido de hidrógeno para reducir el consumo energético en la producción de pastas mecánicas: modificaciones estructurales de la molécula de lignina" (2004) Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid.

Mantzavinos D., Sahibzada M., Livingston A. G., Metcalfe I. S., Hellgardt K. "Wastewater treatment: wet air oxidation as a precursor to biological Treatment" *Catalysis Today* 53 (1999) 93–106.

Marijuan de Santiago L. “Cinética de adsorción de compuestos fenólicos en disolución acuosa sobre carbón activo: determinación de los coeficientes de difusión interna” (1988) Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid.

Marquez-Montesinos F., Cordero T., Rodríguez-Mirasol J., Rodríguez J.J. “CO<sub>2</sub> and steam gasification of a grapefruit skin char” Fuel 81 (2002) 423-429

Marsh H., Yan D. S., O'Grady T. M., Wennerberg A. “Formation of active carbons from cokes using potassium hydroxide” Carbon 22 (1984) 603-611.

Matatov-Meytal Y.I., Sheintuch M. “Catalytic abatement of water pollutants” Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 309–326.

Matsumura Y., Urase T., Yamamoto K., Nunoura T. “Carbon catalyzed supercritical water oxidation of phenol” J. of Supercritical Fluid 22 (2002) 149-156.

Mishra V. S., Mahajani V. V., Joshi J. “Wet Air Oxidation” Ind. Eng. Chem. Res. 34,1 (1995) 2-48.

Molina-Sabio M., Rodríguez Reinoso F., Caturla F., Sellés M. J. “Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid” Carbon 33, 8 (1995) 1105-1113.

Molina-Sabio M., RodríguezReinoso F. "Role of chemical activation in the development of carbon porosity" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 241 (2004) 15-25.

Monsalvo García V. M. "Tratamiento biológico de 4-clorofenol en efluentes líquidos mediante reactores disocontinuos secuenciales" (2010) Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.

Moreno-Castilla C., Ferro-Garcia M. A., Joly J. P., Bautista-Toledo I., Carrasco- Marin F., Rivera-Utrilla J. "Activated Carbon Surface Modifications by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments" *Langmuir* 11 (1995) 4386-4392.

Mui E. L.K., Ko D. C. K., McKay G. "Production of active carbons from waste tyres- a review" *Carbon* 42, 14 (2004) 2789-2805.

Munter R., "Advanced oxidation processes. Current status and prospects" *Proceeding of Estonian Academy of Science Chemistry*, 50, 2 (2001), 59-80.

Ogasawara S., Mikiya K., Wakao N. "Preparation of activated carbon by thermal decomposition of used automotive tires" *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 2552-2556.

Oliveira L. C. A., Pereira E., Guimaraes I. R., Vallone A., Pereira M., Mesquita J. P., Sapag K. "Preparation of activated carbons from coffee husks utilizing  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{ZnCl}_2$  as activating agents" *Journal of Hazardous Materials*, 165 (2009) 87-94.

Oliveira L. C. A., Silva C. N., Yoshida M. I., Lago R. M. "The effect of H<sub>2</sub> treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition" Carbon 42 (2004) 2279–2284.

Onda A., Suzuki Y., Takemasa S., Kajiyoshi K., Yanagisawa K. "Catalytic wet oxidations of aromatic compounds over supported copper oxides" J. Mat. Sci. 43 (2008) 4230-4235.

Ordóñez S., Sastre H., Díez F. V. "Hydrodechlorination of aliphatic organochlorinated compounds over commercial hydrogenation catalysts" Applied Catalysis B: Environmental 25 (2000) 49 – 58.

Orihuel Iranzo E. "Adsorción de disoluciones acuosas: Isotermas de adsorción y coeficientes de difusión" (1982) Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid.

Padilla B., Díez F.V., Ordoñez S."Tratamiento de efluentes acuosos contaminados con compuestos organoclorados" Ingeniería del Agua 12 (2005) 361.

Pardos J. A. "Fisiología Vegetal aplicada a especies forestales" Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Montes. Fundación Conde del Valle de Salazar. Madrid(2001).

Palomar J., Lemus J., Gilarranz M. A., Rodríguez J. J. "Adsorption of ionic liquids from aqueous effluents by activated carbón" Carbon 47 (2009) 1846 –1856.

Park B. B.; Lee Y. S.; Shim H. B.; Ryu S. K.; Rhee B. S. "Adsorption of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> with activated carbon fibres" Proc European Carbon Conf 'Carbon 96', Newcastle, UK. 1(1996) 74–75.

Parvulescu V., Su B. L. "Iron, cobalt or nickel substituted MCM-41 molecular sieves for oxidation of hydrocarbons" Catalysis Today 69 (2001) 315–322.

Pashchenko L. V., Khazipov V. A., Shendrik T. G., Galushko L. Y. A. "The reception of adsorbents from carbon containing waste" Proc European Carbon Conf 'Carbon 96', Newcastle, UK, 2 (1996) 433.

Parvulescu V., Su B.L. "Iron, cobalt or nickel substituted MCM-41 molecular sieves for oxidation of hydrocarbons" Catalysis Today 69 (2001) 315-322.

Perathoner S., Centi G. "Wet hydrogen peroxide catalytic oxidation (WHPCO) of organic waste in agro-food and industrial streams", Topics in Catalysis 33, 1-4 (2005) 207-224.

Pérez M., Torrades F., García-Hortal J. A., Doménech X., Peral J., "Removal of organic contaminants in paper pulp treatment effluents under Fenton and photo-Fenton conditions." Appl. Catal. B Environ. 36 (2002) 63-74.

Pinna F., Menegazzo F., Signoretto M., Canton P., Fagherazzi G., Pernicone N. "Consecutive hydrogenation of benzaldehyde over Pd



catalysts. Influence of supports and sulphur poisoning” *Applied Catalysis A: General* 219 (2001) 195-200.

Pintar A. “Catalytic processes for the purification of drinking water and industrial effluents” *Catalysis Today* 77, 4 (2003) 451–465.

Pirkanniemi K., Sillanpää M. “Heterogeneous water catalysis as an environmental application: a review” *Chemosphere* 48, 10 (2002) 1047-1060.

Potter F. J., Roth J. A. “Oxidation of chlorinated phenols using Fenton’s reagent, Hazard” *Waste Hazard. Mater.* 10, 2 (1993) 157-170.

Prado-Burguete C., Linares-Solano A., RodríguezReinoso F., Salinas-Martínez de Lecea C. “The effect of oxygen surface groups of the support on platinum dispersion in Pt/carbon catalysts” *Journal of Catalysis* 115 (1989) 98-106.

Quintanilla A., Casas J. A., Rodríguez J. J. "Hydrogen peroxide-promoted-CWAO of phenol with activated". *Applied Catalysis B: Environmental* 93, 3-4 (2010) 339-345.

Quintanilla A., Fraile A.F., Casas J.A., Rodríguez J.J. “Phenol oxidation by a sequential CWPO-CWAO treatment with a Fe/AC catalyst” *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 582-588.

Radovic L. R., Silva I. F., Ume J. I., Menéndez J. A., León y León C. A., Scaroni A. W. “An experimental and theoretical study of the adsorption

of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons” *Carbon* 35, 9 (1997) 1339-1348.

Ramírez J. H., Maldonado-Hódar F. J., Pérez-Cadenas A. F., Moreno-Castilla C., Costa C. A., Madeira L. M. “Azo-dye Orange II degradation by heterogeneous Fenton-like reaction using carbon-Fe catalysts *Applied Catalysis B: Environmental* 75 (2007) 312–323.

Rey A. “Catalizadores de hierro soportado sobre carbón activo para la oxidación catalítica de fenol con peróxido de hidrógeno” (2010) Tesis Doctoral, CSIC.

Rey A., Faraldos M., Casas J. A., Zazo J. A., Bahamonde A., Rodríguez J. J. “Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface” *Applied Catalysis B: Environmental* 86 (2009) 69–77

Rivera J., Barresi A. A. “Combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles clorados” *Ingenierías* 16 (2002) 44-52; ISSN: 1405-0676.

Rodríguez Mirasol J., Cordero T., Rodríguez J. J. “Preparation and characterization of activated carbons from eucalyptus kraft lignin” *Carbon* 31 (1992) 87-95.

Rodríguez-Mirasol J., T. Cordero, Rodríguez J. J. “Activated Carbons from CO<sub>2</sub> Partial Gasification of Eucalyptus Kraft Lignin” *Energy & Fuels* 7 (1993) 133-138.

Rodríguez-Mirasol J., Bedia J., Cordero T, Rodríguez J. J. “Influence of Water Vapor on the Adsorption of VOCs on Lignin-Based Activated Carbons” *Separation Science and Technology* 40 (2005) 3113–3135.

Rodríguez Reinoso F. “The role of carbon materials in heterogeneous catalysis” *Carbon* 36, 3 (1998) 159-175.

Rodríguez Reinoso F. “Retos Actuales en la Síntesis y Aplicación de Carbones Activados” *Plenaria 3, 1º Simposio sobre Adsorción, Adsorbentes y sus Aplicaciones, SAASA* (2009).

Ruokolainen J., Mäkinen R., Torkkeli M., Mäkelä T., Serimaa R, Brinke G., Ikkala O. “Switching Supramolecular Polymeric Materials with Multiple Length Scales” *Science* 280 (1998) 557-560.

Ryoo R., Joo S. H., Jun S. “Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation” *J. Phys Chem B* 103, 37 (1999) 7743-7746.

Ryoo R., Joo S. H., Kruk M., Jaroniec M. “Ordered Mesoporous Carbons” *Advanced Materials* 13, 9 (2001) 677- 681.

San Miguel G., Fowler G. D., Dall’Orso M., Sollars C. J. “Porosity and surface characteristic of activated carbons produced from waste tyre rubber” *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (2001) 1–8.

San Miguel G., Fowler G. D., Sollars C. J. “A study of the characteristics of activated carbons produced by steam and carbon dioxide activation of waste tyre rubber” *Carbon* 41 (2003) 1009–1016.

Sandell E. B. "Colorimetric Determination of Traces of Metals" (1959) Interscience Pubs., New York.

Santiago M., Stüber F., Fortuny A., Fabregat A., Font J. "Modified activated carbons for catalytic wet air oxidation of phenol" *Carbon* 43 (2005) 2134–2145.

Santos A., Yustos P., Rodríguez S., Garcia-Ochoa F. "Wet oxidation of phenol, cresols and nitrophenols catalyzed by activated carbon in acid and basic media" *Applied Catalysis B: Environmental* 65, 3-4 (6) (2006) 269-281.

Santos A., Yustos P., Rodríguez S., Garcia-Ochoa F., de Gracia M. "Decolorization of Textile Dyes by Wet Oxidation Using Activated Carbon as Catalyst" *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 8 (2007) 2423-2427.

Santos V. P., Pereira M. F. R., Faria P. C. C., Órfao J. J. M. "Decolourisation of dye solutions by oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of modified activated carbons" *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 736–742.

Sharma R. K., Jan Wooten B., Baliga L. V., Lin X., Geoffrey Chan W., Hajaligol M. R. "Characterization of chars from pyrolysis of lignin" *Fuel* 83 (2004) 1469-1482.

Shende R. V., Mahajani V. V. "Kinetics of Wet Air Oxidation of Glyoxalic Acid and Oxalic Acid" *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 3125-3130.

Sheintuch M., Matatov-Meytal Y. I. "Comparison of catalytic processes with other regeneration methods of activated carbón" *Catalysis Today* 53 (1999) 73–80.

Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquérol J., Siemieniewska T. "REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with special redeference to the determination of surface area and porosity" *Pure& Appl. Chem.* 57,4 (1985) 603-619.

Smook G. "Manual para técnicos de pulpa y papel" (1990) Ed. Tappi Press. Atlanta–GA.

Solum M. S., Pugmire R. J., Jagtoyen M., Derbyshire F. "Evolution of carbon structure in chemically activated wood" *Carbon* 33 (1995) 1247-1254.

Soon-An O., Eiichi T., Makoto H., Tadashi H. "Granular activated carbon-biofilm configured sequencing batch reactor treatment of C.I. Acid Orange 7" *Dyes and Pigments* 76 (2008) 142-146.

Stoeckli F. "Microporous carbons and their characterization: The present state of the art" *Carbon* 28 (1990) 1-6.

Su F., Zeng J., Bao X., Yu Y., Lee J. Y., Zhao X. S. "Preparation and characterization of highly ordered graphitic mesoporous carbon as a Pt catalyst support for direct methanol fuel cells" *Chem Mater* 17, 15 (2005) 3960-3967.

Suárez D., Menéndez J. A., Fuente E., Montes-Morán M. A. "Contribution of Pyrone-Type Structures to Carbon Basicity: An ab Initio Study" *Langmuir* 15 (1999) 3897-3904.

Suhas, Carrott P. J. M., Ribeiro Carrott M. M. L. "Lignin - from natural adsorbent to activated carbon: A review" *Bioresource Technologies* 98 (2007) 2301-2312.

Teng H. J., Lin H. C. "Activated carbon production from low ash subbituminous coal with CO<sub>2</sub> activation" *Am Inst Chem Eng J* 44, 5 (1998) 1170-1177.

Terzyk A. P. "Molecular properties and intermolecular forces -factors balancing the effect of carbon surface chemistry in adsorption of organics from dilute aqueous solutions" *Journal of Colloid and Interface Science* 275 (2004a) 9-29.

Terzyk A. P. "The effect of carbon surface chemical composition on the adsorption of acetanilide" *Journal of Colloid and Interface Science* 272 (2004b) 59-75.

Thommes M., Smarsly B., Neimark A. V. "Adsorption Hysteresis of Nitrogen and Argon in Pore Networks and Characterization of Novel Micro- and Mesoporous Sílicas" *Langmuir* 22, 2 (2006) 756-764.

Torné Fernández V. "Preparación, caracterización y aplicaciones de carbones activados preparados a partir de lignina kraft" (2006) Tesis Doctoral. Universitat Rovira I Virgili.

Trawczynski J. "Noble metals supported on carbon black composites as catalysts for the wet-air oxidation of phenol" *Carbon* 41, 8 (2003)1515-1523.

Tukac V., Hanika J. "Catalytic Wet Oxidation of Substituted Phenols in a Trickle Bed Reactor" *J. Chem. Techn. Biotechnol.* 71 (1998)262–266.

Valente Nabais J. M., Gomes J. A., Suhas, Carrott P. J. M., Laginhas C., Roman S. "Phenol removal onto novel activated carbons made from lignocellulosic precursors: Influence of surface properties" *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 904-910.

Várhegyi G., Antal M. J. Jr., Jakab E., Szabó P. "Kinetic modeling of biomass pyrolysis" *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 42 (1997) 73-87.

Vian Otruño A. "Introducción a la química industrial" Editorial Reverté (2007).

Xing W., Qiao S. Z., Ding R. G., Li F., Lu G. Q., Yan Z. F., et al. "Superior electric double layer capacitors using ordered mesoporous carbons" *Carbon* 44, 2 (2006) 216-224.

Yuan G., Keane M.A. "Liquid phase catalytic hydrodechlorination of chlorophenols at 273 K" *Catal. Commun.* 4 (2003) 195-201.

Zazo J. A. “Oxidación de fenol de aguas residuales mediante  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{Carbón Activo}$ ” (2004) Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid.

Zazo J. A., Casas J.A., Mohedano A.F., Rodríguez J.J. “Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/Active carbon catalyst” *Applied Catalysis B: Environmental* 65 (2006) 261-268.

Zazo J. A., Fraile A.F., Rey A., Bahamonde A., Casas J.A., Rodríguez J.J. “Optimizing calcination temperature of Fe/activated carbon catalysts for CWPO” *Catalysis Today* 143 (2009) 341-346.

Zhao X. S., Lu G. Q., Hu X. “Characterization of the structural and surface properties of chemically modified MCM-41 material” *Microporous and Mesoporous Materials* 41 (2000) 37-47.

